THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges RASIGNI

1re THÈSE. — Étude de l'absorption de la lumière par les métaux en couches minces.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1962 **devant la Commission d'examen.**

MM. P. ROUARD ..... *Président.*
P. BOUSQUET .....
J. TROMPETTE..... *Examinateurs.*
C. BOUHET .....

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547003_0009

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges RASIGNI

1re THÈSE. — Étude de l'absorption de la lumière par les métaux en couches minces.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Soutenues le devant la Commission d'examen.

MM. P. ROUARD ..... *Président.*
P. BOUSQUET .....
J. TROMPETTE..... } *Examinateurs.*
C. BOUHET .....

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1962

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur, M. F. MARTY,
Maître de conférences de mathématiques
(14 juin 1940)

Doyens honoraires : MM. MARCHAUD, TRAYNARD, CORROY, CHOUX.

Professeurs honoraires : MM. J. MARCHAUD, E. TRAYNARD, G. PETIT, R. THIRY, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT, H. CABANNES, P. CHOUX.

Doyen : M. P. ROUARD. *Assesseurs* : MM. A. GUILLEMONAT, J. M. PÉRÈS.

Secrétaire principal : M. C. MOYNAULT.

PROFESSEURS

MM.	CORROY G.	Géologie.
	R. CERIGHELLI	Agronomie tropicale.
	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides.
	P. ROUARD	Physique générale.
	H. PRAT	Botanique.
	P. DESNUELLE	Chimie biologique.
	M. ABELOOS	Biologie générale.
	R. MERIGOUX	Physique industrielle.
	P. VINCENSINI	Calcul différentiel et intégral.
	E. CALVET	Chimie générale.
	C. FEHRENBACH	Astronomie.
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère.
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle.
	J. M. PÉRÈS	Océanographie biologique.
	G. CARPENI	Chimie M. P. C.
	C. JAUSSERAN	Physique expérimentale.
	R. MOLINIER	Biologie végétale.
	Y. DOUCET	Physique M. P. C.
	J. M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique.
	P. COTTON	Electronique.
	J. METZGER	Chimie S. P. C. N.
	J. TIMON-DAVID	Zoologie.
	L. FOURÈS	Mathématiques.
	D. MALÉ	Physique.
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées.
	M. NAUDET	Chimie des corps gras.
	J. PAILLARD	Psycho-physiologie.
	L. SAVIDAN	Chimie systématique.
	D. KASTLER	Physique théorique.
	P. BOUSQUET	Physique S. P. C. N.
	P. PESTEIL	Physique P. C. B.
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée.
	L. ROYER	Minéralogie.
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée.
	A. VISCONTI	Physique théorique.
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales.
	J. LEFEBVRE	Chimie M. P. C.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	CLARION C.	Mécanique des fluides.
MM.	R. AMAR	Biologie animale S.P.C.N.
	A. JULG	Chimie théorique.
	S. WACHS	Mathématiques générales (Institut de Nice).
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale.
	L. DEVÈZE	Biologie marine.
Mme	S. TAXY	Géologie historique.
M.	P. BOUGHON	Mathématiques M. P. C.
Mme	M. L. FURNESTIN	Biologie animale S.P.C.N.
MM.	BERTRAND	Chimie S. P. C. N.
	J. TROMPETTE	Physique S. P. C. N.
	R. MONIER	Chimie biologique.
	A. ARAGNOL	Mathématiques.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM.	LAFFITE	Chimie M. P. C.
	L. SIDÉRIADÈS	Dynamique des vibrations.
	J. MANDELBROJT	Physique nucléaire.
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique.
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale.
	J. BLANC	Géologie marine.
Mlle	CHANDEBOIS	Biologie animale.
MM.	A. BOURDILLON	Biologie animale.
	B. GOUZON	Chimie.
	R. PHILIP	Physique.
	M. BIZOUARD	Physique.
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées.
	H. MOREL	Mathématiques.
	C. YTHIER	Chimie (Nice).
Mme	S. BAUDOIN	Mathématiques (Nice).
MM.	J. RICARD	Botanique.
	M. ZERNER	Mathématiques M. P. C.
	R. MOLINIER	Biologie végétale.
	J. C. TRAYNARD	Chimie industrielle.
	H. PATIN	Chimie M.P.C.
	R. COULON	Physique M.P.C.

CHARGÉS DE CONFÉRENCES

M.	J. MORIN	Neurophysiologie.
Mlle	H. GAVINI	Psycho-physiologie.
MM.	P. JEAN	Physique.
	J. SENEZ	Chimie biologique.
Mme	M. COTTON	Mathématiques.
M.	H. GASTAUD	Neurophysiologie.
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie.
MM.	A. BEZAGUET	Chimie.
	L. COHEN-SOLAL	Physique (Nice).
Mme	D. SCHACHTER	Ecologie terrestre et mimnique.
Mlle	L. LAGARDE	Chimie générale.
Mlle	F. CATZIGRAS	Géologie.
MM.	R. GARRON	Physique.
	L. CASSAND	Physiologie animale.
	G. OTTL	Mathématiques.
	L. GARNIER	Physiologie animale.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES FRÈRE ET SŒURS

A Monsieur le Doyen Pierre ROUARD

Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

Hommage de profonde gratitude.

SOMMAIRE

On étudie, à l'aide d'une méthode optique, les phénomènes d'absorption qui apparaissent dans les couches métalliques très minces.

On montre tout d'abord qu'il est possible de calculer, uniquement à partir de mesures d'intensité, des quantités proportionnelles aux parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal relative au vide.

On décrit ensuite un appareillage permettant de préparer des couches minces par évaporation thermique et de mesurer, sous le vide même qui a servi à cette préparation, leurs facteurs de réflexion et de transmission, ainsi qu'éventuellement le changement de phase que subit une onde lumineuse à la réflexion dans le support sur la couche mince.

On donne, dans la troisième partie, les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de couches très minces d'argent, d'or et de cuivre. Les courbes qui représentent les variations, en fonction de la longueur d'onde, des parties imaginaire et réelle de la constante diélectrique du métal relative au vide, sont analogues aux caractéristiques de résonateurs de fréquence propre déterminée et de grand amortissement. Les métaux précédents étant caractérisés, du point de vue électronique, par une couche d complète, l'étude a été étendue à des métaux de transition : fer, nickel, cobalt, caractérisés par une couche d incomplète. Les résultats diffèrent considérablement des précédents. Aucune fréquence de résonance n'apparaît, en effet, dans la partie visible du spectre.

Enfin, dans la dernière partie, on donne une interprétation théorique des phénomènes observés et on montre qu'ils sont dus essentiellement à la structure granulaire des couches.

ÉTUDE DE L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE PAR LES MÉTAUX EN COUCHES MINCES

par Georges RASIGNI

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que les propriétés optiques des corps pris en couches minces sont différentes de celles du métal massif. De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer ce comportement singulier.

On a d'abord supposé que les couches minces ont une structure amorphe différente de l'état cristallin normal du métal massif. Cette hypothèse a été très vite infirmée, grâce aux travaux effectués par diffraction électronique, qui ont permis de retrouver sans ambiguïté, pour les couches minces, les paramètres caractéristiques du métal massif.

On a ensuite pensé que, lorsque l'épaisseur de la couche décroît, le libre parcours moyen des électrons diminue ; il en résulte une variation des constantes optiques et une diminution de la conductibilité électrique.

On conçoit que cette façon de voir les choses ait eu beaucoup de partisans, car elle explique, à priori, que les anomalies soient plus marquées du côté des grandes longueurs d'onde, où les électrons libres sont responsables des propriétés optiques, que du côté des faibles longueurs d'onde, où ce sont essentiellement les électrons liés qui interviennent. Mais malheureusement, et c'est là une grave lacune, elle n'explique pas la diminution de la densité moyenne des couches minces, fait mis en évidence par un très grand nombre de travaux et confirmé par les études faites au microscope électronique.

La troisième hypothèse, certainement la plus vraisemblable, est basée sur le fait que les couches minces ont une structure granulaire, chacun des microcristallites ayant le réseau cristallin normal du métal massif. Les anomalies observées pour les constantes optiques seraient alors dues uniquement à l'influence de la forme et de la répartition des grains de métal constituant la couche mince. Ce point de vue paraît satisfaisant, si l'on se réfère aux clichés obtenus au microscope électronique et aux travaux qu'il a inspirés, dont on trouvera une étude critique très détaillée dans un article récent de P. Bousquet & P. Rouard [1].

Cependant, si l'on fait appel à une seule de ces trois hypothèses, il semble bien qu'il est impossible d'expliquer complètement les phénomènes observés. En effet, ces derniers temps, un très grand nombre de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés optiques des colloïdes métalliques. Cette méthode de travail, qui permet de s'affranchir en grande partie de l'effet de structure en préparant des grains de métal ayant la forme désirée (sphères), a permis de mettre en évidence des variations des constantes optiques des corps étudiés. Ces variations seraient dues à la combinaison d'un effet de structure et d'une variation vraie des constantes optiques à l'intérieur de chacun des grains. C'est le point de vue défendu en particulier par Fragstein & Römer [5].

Dans l'état actuel de nos connaissances sur la structure et les propriétés optiques des couches minces, malgré le nombre impressionnant de travaux qui leur ont été consacrés, il n'est pas possible de résoudre complètement cette question. En effet, la plupart des théories émises s'appuient sur des résultats expérimentaux incorrects et peu comparables. On considère à l'heure actuelle que la plupart des déterminations de constantes optiques qui ont été faites à l'air, sur des couches plus ou moins altérées, sont à reprendre. D'autre part, beaucoup de résultats se sont montrés peu cohérents du fait que les conditions de projection et d'étude des couches minces étaient mal précisées.

Or, il ne fait aucun doute que c'est sous le vide même ayant servi à les préparer que doit se faire l'étude des couches minces. De plus, il importe que soient soigneusement fixés les paramètres qui conditionnent les projections afin que les propriétés des couches soient comparables entre elles et que les résultats obtenus soient reproductibles. Lorsqu'il en est ainsi, le problème fondamental de la détermination des constantes optiques a un sens.

Les constantes optiques d'un métal traduisent le comportement des électrons de ce métal sous l'action d'une onde électromagnétique, si l'on se place d'un point de vue ondulatoire, ou sous l'action de photons, si l'on se place d'un point de vue corpusculaire. Cette interaction entre photons et électrons est à la base de l'étude de la structure de la matière. On conçoit donc que le problème de la détermination des constantes optiques ait donné lieu à un très grand nombre de travaux. Les méthodes de détermination de constantes optiques les plus sûres sont vraisemblablement celles de D. Malé [13] et H. Schopper [41]. Malheureusement, elles exigent la connaissance de changements de phase à la réflexion ou à la transmission. Les mesures correspondantes sont des opérations délicates qui de plus, à l'heure actuelle, ne peuvent se faire avec une sûreté égale à celle des mesures des facteurs de réflexion et de transmission. L'erreur relative avec laquelle sont connues les constantes optiques, pour les couches les plus minces, descend rarement au-dessous de 10 % si l'on emploie la méthode graphique de Malé. La méthode de Schopper est plus précise, mais elle n'est pas pratique. Elle n'a été utilisée par son auteur que pour une seule longueur d'onde du spectre visible.

Mais, s'il est difficile de connaître *séparément* les valeurs des constantes optiques, il est relativement plus aisé de déterminer certaines combinaisons de ces constantes. En effet, on peut caractériser le comportement optique d'une substance à partir de la variation de la constante diélectrique complexe, en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée pour les mesures :

$$\varepsilon_r = n^2 = (\nu - \mathbf{i}\,\varkappa)^2 = \nu^2 - \varkappa^2 - 2\,\mathbf{i}\,\nu\,\varkappa\,,$$

où ν est l'indice de réfraction et $\varkappa$ l'indice d'extinction. La courbe qui donne les variations de $2\,\nu\,\varkappa$ en fonction de la longueur d'onde est appelée *courbe d'absorption* et l'on sait l'importance que les théoriciens de l'état solide attachent à la connaissance de cette dernière.

Dans cette terminologie, le comportement optique normal de l'argent, de l'or et du cuivre pris à l'état massif est caractérisé par deux types d'absorptions :

a) apparition de maximums d'absorption dans l'ultraviolet pour l'argent, dans le visible pour l'or et le cuivre ; ces maximums sont dus à des transitions électroniques entre bandes d'énergie ;

b) apparition, au voisinage de 7 000 Å et dans l'infrarouge, d'une absorption par conduction, due aux électrons libres, justiciable de la théorie de Drude.

Lorsqu'ils sont en couches minces ces métaux ont un comportement très différent de celui qu'ils ont à l'état massif. L'absorption par conduction disparaît presque complètement ; par contre, il apparaît des absorptions plus ou moins marquées et situées, pour certaines épaisseurs des couches, dans la partie visible du spectre.

Ce comportement optique anormal explique les très jolies couleurs que présentent les métaux lorsqu'ils sont pris en couches très minces. Il a fait l'objet d'un certain nombre de travaux parmi lesquels on peut citer ceux de E. David [2], Wolter [49], Grard [7, 8], S. Yamaguchi [50] sur les couches minces et ceux de Hampe [9], Fragstein & Römer [5] sur les colloïdes métalliques.

Cette question, très étudiée à l'heure actuelle, n'a pas encore été résolue de façon satisfaisante. En effet, les théories émises s'appuient le plus souvent sur des résultats expérimentaux sujets à caution, parce qu'obtenus sur des couches altérées. C'est le cas, par exemple, des travaux de E. David [2], élaborés à partir des mesures de Goos [6] effectuées sur des couches préparées par projection cathodique et étudiées à l'air, ou de ceux de Grard, conduits à partir de constantes déterminées par une méthode graphique sur des couches étudiées à l'air.

De plus, ces théories ont été faites pour expliquer le comportement d'un seul métal car aucun auteur n'a réussi jusqu'à présent à étudier expérimentalement à la fois les propriétés optiques de l'or, de l'argent, du cuivre, pris en couches minces, dans des conditions convenables.

Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de ce phénomène, de façon aussi complète que possible, sur des couches minces d'argent, d'or et de cuivre, obtenues dans des conditions bien définies et étudiées sous le vide même ayant servi à les préparer. Ces métaux se caractérisant, du point de vue électronique, par une couche d complète nous avons étendu notre étude à des métaux possédant une couche d incomplète : fer, nickel, cobalt.

Nous avons divisé notre exposé en quatre parties.

Dans la première nous rappelons les formules classiques qui permettent la détermination des paramètres caractérisant les couches minces à partir des mesures de facteurs de réflexion et de transmission, et éventuellement de changement de phase. Nous montrons notamment qu'il est possible de déterminer, à l'aide de formules approchées, les valeurs de $2\,\nu\,\varkappa$ et $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$, uniquement à partir de mesures de facteurs de réflexion et de transmission faites en incidence normale.

Nous décrivons ensuite, dans la deuxième, l'appareillage que nous avons réalisé et mis au point, et qui nous a permis de déterminer, en un temps très court et avec une grande précision, les caractéristiques optiques des couches minces, sous le vide ayant servi à préparer ces dernières et d'étudier leurs variations à la fois en fonction de l'épaisseur des couches et en fonction de la longueur d'onde de la radiation lumineuse utilisée pour les mesures.

Dans la troisième partie, la plus importante, nous exposons les résultats expérimentaux. Ceux-ci sont de deux sortes :

d'une part, ceux qui sont relatifs aux phénomènes d'absorption anormale présentés par l'argent, l'or et le cuivre, et qui ont été obtenus en déterminant, à une échelle arbitraire, les variations de $2\nu\varkappa$ et $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$, en fonction de la longueur d'onde, pour un grand nombre de couches minces de différentes épaisseurs. L'étude des couches d'argent sous vide montre notamment les erreurs systématiques commises par les auteurs qui se sont servis de résultats obtenus en étudiant les couches à l'air, et celle des couches de cuivre met expérimentalement en évidence un phénomène nouveau ;

d'autre part, ceux qui sont relatifs aux variations des propriétés optiques des métaux de transition magnétiques, à la fois en fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde, ce qui nous permet de montrer que les propriétés de ces métaux sont très différentes de celles des précédents.

Dans la dernière partie enfin, nous donnons une interprétation théorique des phénomènes observés et nous montrons notamment que l'influence de la structure granulaire sur les variations des propriétés optiques est prépondérante, les autres effets n'intervenant qu'en seconde approximation.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Marseille sous la direction de Mr le Doyen P. Rouard. Je voudrais qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse et profonde gratitude pour ses précieux enseignements et pour l'attention constante qu'il n'a cessé de me porter depuis mon entrée dans son laboratoire.

Je remercie Mrs les Professeurs P. Bousquet et R. Philip qui, au cours de nombreuses et fructueuses discussions sur le sujet traité, m'ont souvent aidé de leurs précieux conseils.

Aux résultats que j'ai obtenus, doivent être étroitement associés Mrs R. Payan & R. Rivoira, dont l'efficace collaboration m'a permis de surmonter un grand nombre de difficultés. Qu'ils trouvent, au terme de ce travail, l'expression de ma reconnaissante amitié.

Enfin, je tiens à adresser mes remerciements à l'équipe de jeunes chercheurs : Mr Belzons, Mme N. Emeric et Mr A. Emeric, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée en diverses occasions.

PREMIÈRE PARTIE

FORMULES FONDAMENTALES

Dans la théorie électromagnétique classique, une onde plane monochromatique est parfaitement définie par sa longueur d'onde dans le vide λ, par un vecteur champ électrique $\vec{E}$ et un vecteur champ magnétique $\vec{H}$. Les vecteurs champs électrique et magnétique satisfont aux équations de Maxwell, qui s'écrivent, dans le système M. K. S. A.,

$$(1) \qquad \overset{\rightharpoonup}{\mathrm{rot}}\, \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \qquad (2) \qquad \overset{\rightharpoonup}{\mathrm{rot}}\, \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}.$$

Si l'on admet, en première approximation, qu'une couche mince est homogène, isotrope, limitée par deux faces planes et parallèles, il est possible de la caractériser par son épaisseur d, distance qui sépare les deux faces, et par son indice n. Ce dernier, dans le cas des couches absorbantes, est complexe, de la forme $n = \nu - \mathbf{i}\,\varkappa$, où ν est l'indice de réfraction et $\varkappa$ l'indice d'extinction.

Le rapport $k = \varkappa/\nu$ est appelé coefficient d'extinction. L'indice de réfraction n est relié à la constante diélectrique relative au vide ε_r par la relation

$$\varepsilon_r = n^2 = (\nu - \mathbf{i}\,\varkappa)^2 = \nu^2 - \varkappa^2 - 2\,\mathbf{i}\,\nu\,\varkappa .$$

Considérons une couche d'épaisseur d, d'indice n, séparant deux milieux transparents d'indices respectifs n_0 (air par exemple) et n_2 (support transparent), et une onde plane incidente, parallèle à la couche, définie par son vecteur champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(\mathbf{i}\,\omega\, t)$.

Désignons par E_0, E_r, E_t respectivement l'amplitude du champ électrique des ondes incidente, réfléchie et transmise. En écrivant les équations de passage à travers les surfaces de séparation des différents milieux, on obtient les expressions

$$(3) \quad \frac{E_r}{E_0} = \frac{r_1\, \mathbf{e}^{2\mathbf{i}n\eta} + r_2}{r_1 r_2 + \mathbf{e}^{2\mathbf{i}n\eta}}, \qquad (4) \quad \frac{E_t}{E_0} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)\, \mathbf{e}^{\mathbf{i}n\eta}\, \mathbf{e}^{\mathbf{i}n_2\eta}}{r_1 r_2 + \mathbf{e}^{2\mathbf{i}n\eta}}$$

avec

$$r_1 = \frac{n_0 - n}{n_0 + n}, \qquad r_2 = \frac{n - n_2}{n + n_2}, \qquad \eta = \frac{2\pi d}{\lambda}.$$

Si l'on désigne par R le facteur de réflexion (côté air) de la couche et par T son facteur de transmission, et si l'on prend l'intensité lumineuse incidente pour unité, on passe facilement des amplitudes aux intensités :

$$R = \left(\frac{E_r}{E_0}\right)\left(\frac{E_r}{E_0}\right)^* = \left|\frac{E_r}{E_0}\right|^2, \quad T = \frac{n_2}{n_0}\left(\frac{E_t}{E_0}\right)\left(\frac{E_t}{E_0}\right)^* = \frac{n_2}{n_0}\left|\frac{E_t}{E_0}\right|^2.$$

On obtient très facilement le facteur de réflexion côté support R' en changeant le sens de propagation de la lumière et en remplaçant r_1 par $-r_2$ et r_2 par $-r_1$ dans l'expression (3).

En écrivant les facteurs de réflexion et de transmission sous forme complexe, H. Schopper [41] a montré qu'il était possible, moyennant quelques approximations, de calculer directement ν, $\varkappa$ et d. Malheureusement, cela exige la connais-

sance non seulement de R, R', T, mais aussi celle des trois changements de phase correspondants. De même, D. Malé [13] a mis au point une méthode de détermination des constantes optiques qui n'exige que la connaissance de R, R', T et aussi, dans le cas des couches très minces, celle d'un seul des trois changements de phase. Ces méthodes nécessitent donc, surtout dans le cas des couches très minces, outre les mesures d'intensité qui, à l'heure actuelle, se font avec une excellente précision, des déterminations de changements de phase, beaucoup moins sûres.

Cependant, il est possible, seulement à partir des mesures de R, R', T, d'obtenir les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique relative au vide ε_r. En effet, si l'épaisseur d de la couche est faible par rapport à la longueur d'onde, on peut développer les fonctions exponentielles en série, suivant les puissances de d/λ, en se limitant aux termes convenables, suivant la précision que l'on veut obtenir.

1. **Cas des lames extrêmement minces** [41]. — Si l'on se limite aux termes en d/λ, on obtient :

$$R = \frac{(n_0 - n_2)\,(n_0 - n_2 + 4\,\eta\,\nu\,\varkappa)}{(n_0 + n_2)\,(n_0 + n_2 + 4\,\eta\,\nu\,\varkappa)}, \tag{5}$$

$$R' = \frac{(n_0 - n_2)\,(n_0 - n_2 - 4\,\eta\,\nu\,\varkappa)}{(n_0 + n_2)\,(n_0 + n_2 + 4\,\eta\,\nu\,\varkappa)}, \tag{6}$$

$$T = \frac{4\,n_0\,n_2}{(n_0 + n_2)\,(n_0 + n_2 + 4\,\eta\,\nu\,\varkappa)}. \tag{7}$$

Dans cette approximation, la seule quantité accessible est $2\,\nu\,\varkappa\,d$, c'est-à-dire une grandeur proportionnelle à la partie imaginaire de la constante diélectrique, appelée « absorption » comme nous le justifierons plus loin. Il est impossible de calculer $\nu^2 - \varkappa^2 - \mathrm{Cte}$, c'est-à-dire la partie réelle de la constante diélectrique. D'autre part, si l'on veut que l'approximation soit valable avec la même précision que celle obtenue dans les déterminations de R, R' et T, on est conduit à n'appliquer ces relations que pour des couches dont l'épaisseur d est telle que $d/\lambda < 1/100$.

Cette méthode ne convient donc que pour des couches d'épaisseur optiquement efficace faible : $d < 5$ mμ, c'est-à-dire pour des couches d'épaisseur massique inférieure à 1 mμ.

Remarque. — Dans l'approximation précédente, Schopper [41] a établi que les changements de phase à la réflexion et à la transmission étaient donnés par :

$$\mathrm{tg}\,\Delta_R = 2\,n_2\,\frac{\eta\,(n_0^2 - \nu^2 + \varkappa^2)}{n_2^2 - n_0^2 - 4\,\eta\,\nu\,\varkappa\,n_0},$$

$$\mathrm{tg}\,\Delta_{R'} = 2\,n_0\,\frac{\eta\,(n_0^2 - \nu^2 + \varkappa^2)}{n_0^2 - n_2^2 - 4\,\eta\,\nu\,\varkappa\,n_0},$$

$$\mathrm{tg}\,\Delta_T = \frac{\eta\,(n_0^2 - \nu^2 + \varkappa^2)}{n_2 + n_0 + 2\,\eta\,\nu\,\varkappa}.$$

La connaissance de ces changements de phase permet donc de calculer $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$.

Cependant, pour des couches aussi minces que celles correspondant à l'approximation précédente, la détermination des changements de phase par la méthode classique est une opération sujette à de lourdes erreurs.

2. **Cas des couches d'épaisseur massique comprise entre 0,5 et 5 mμ.** — Ce cas est le plus intéressant en pratique. C'est en effet dans ce domaine d'épaisseurs que les constantes optiques des couches minces présentent le plus d'anomalies.

En développant les fonctions exponentielles jusqu'au terme en d^2/λ^2, Wolter [48] et David [2] ont établi les relations

$$(8)\quad 4\pi\nu\varkappa\frac{d}{\lambda} = \frac{n_0 n_2}{n_0 - n_2}\frac{R - R'}{T} = n_0\frac{1 - R' - T}{T} = n_2\frac{1 - R - T}{T},$$

$$(9)\quad \nu^2 - \varkappa^2 - \frac{n_0^2 + n^2}{2} =$$

$$= \pm\frac{\lambda}{2\pi d}\sqrt{2 n_0 n_2\frac{R + R'}{T} - (n_0 - n_2)^2 - \left(4\pi\nu\varkappa\frac{d}{\lambda}\right)^2}$$

Malheureusement, à ce degré d'approximation, les variables R, R', T ne sont plus indépendantes les unes des autres. Entre les intensités réfléchies et transmise, il existe en effet la relation [48]

$$(10)\qquad n_0(1 - T - R) = n_2(1 - T - R').$$

A la précision des mesures, cette identité est généralement vérifiée pour les couches les plus minces. Il n'est donc pas possible de déterminer ν, $\varkappa$ et d séparément à partir des trois données R, R', T, puisque ces dernières sont liées par une relation. Cependant, on peut calculer avec une bonne précision (qui pour des couches d'épaisseur inférieure à 5 mμ est simplement fonction de la précision des mesures) des grandeurs proportionnelles à $2\nu\varkappa$ et $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$.

E. David [2] a mis au point une méthode graphique très ingénieuse qui fournit les mêmes résultats que la précédente, mais qui a l'avantage de donner en même temps une idée de la précision des mesures de R, R', T.

En effet, les facteurs de réflexion et de transmission, dans l'approximation précédente, s'expriment par :

$$(11)\qquad T = \frac{4 n_0 n_2}{(n_2 + n_0 + 2\nu\varkappa\eta)^2 + (\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)^2\eta^2},$$

$$(12)\qquad R = \frac{(n_2 - n_0 + 2\nu\varkappa\eta)^2 + (\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)^2\eta^2}{(n_2 + n_0 + 2\nu\varkappa\eta)^2 + (\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)^2\eta^2},$$

$$(13)\qquad R' = \frac{(n_2 - n_0 - 2\nu\varkappa\eta)^2 + (\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)^2\eta^2}{(n_2 + n_0 + 2\nu\varkappa\eta)^2 + (\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\eta^2},$$

avec $\varepsilon_a = \frac{1}{2}(n_0^2 + n_2^2)$ et $\eta = 2\pi d/\lambda$. Ces équations, pour les variables $2\nu\varkappa\eta$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\eta$, représentent des équations de circonférences ayant pour caractéristiques :

Mesures	Centre	Rayon
T	$-(n_2+n_0)$	$\sqrt{4\,n_2/T}$
R	$\dfrac{2}{1-R}-(n_2+n_0)$	$\sqrt{R'}\,\dfrac{2}{1-R}$
R'	$\dfrac{2\,n_2}{1-R'}-(n_2+n_0)$	$\sqrt{R'}\,\dfrac{2\,n_2}{1-R'}$

On peut donc juger de la précision des mesures par l'exactitude avec laquelle les trois circonférences se coupent en un même point. Leur point d'intersection donne en même temps des valeurs proportionnelles à $2\,\nu\varkappa$ et $\nu^2-\varkappa^2-\varepsilon_a$. On vérifiera qu'en combinant les équations (11), (12), (13), on retrouve la formule (8).

3. **Cas des lames d'épaisseur comprise entre 5 et 10 mμ.** — Si l'on développe les fonctions exponentielles jusqu'au terme en d^3/λ^3 la relation (8) reste inchangée, mais Wolter [48] a établi que la relation (9) devient

$$(9\text{ bis})\qquad \nu^2-\varkappa^2-\varepsilon_a = \mp\frac{\lambda}{2\pi d}\sqrt{2\,n_0 n_2\frac{R+R'}{T}-(n_0-n_2)^2-\left(4\pi\nu\varkappa\,\frac{d}{\lambda}\right)^2+\frac{\pi^2 d^2}{\lambda^2}(n_0^2-n_2^2)}\,.$$

Le calcul de $2\,\nu\varkappa d$ reste aisé ; celui de $(\nu^2-\varkappa^2-\varepsilon_a)\,d$ exige la connaissance du terme en d^2/λ^2 ou, au moins, d'une valeur approchée. Celle-ci est facile à obtenir si l'on connaît l'épaisseur massique et si l'on a un ordre de grandeur du coefficient de remplissage.

Dans notre étude, l'épaisseur des couches très minces n'a jamais excédé 10 mμ. Signalons cependant que, pour des épaisseurs supérieures, la méthode de Malé [13] donne de bons résultats pour la détermination simultanée de ν, $\varkappa$ et d à partir des seules mesures de R, R' et T.

Examinons enfin, pour terminer, le cas des couches épaisses.

4. **Cas des couches épaisses.** — Si la couche est suffisamment absorbante pour que l'on puisse négliger les réflexions multiples à l'intérieur, on obtient, pour les facteurs de réflexion et de transmission,

$$(14)\qquad R=\left|\frac{n_0-n}{n_0+n}\right|^2=\left|\frac{n_0-\nu+\mathrm{i}\,\varkappa}{n_0+\nu-\mathrm{i}\,\varkappa}\right|^2,$$

$$(15)\qquad R'=\left|\frac{n_2-n}{n_2+n}\right|^2=\left|\frac{n_2-\nu+\mathrm{i}\,\varkappa}{n_2+\nu-\mathrm{i}\,\varkappa}\right|^2,$$

$$(16)\qquad T=(1-R)\,(1-R')\exp(-4\pi\varkappa\,d/\lambda)\,.$$

Ces trois équations à trois inconnues fournissent immédiatement :

$$(17)\qquad \nu=(n_2^2-n_0^2)/2\,(n_2\,B_2-n_0\,B_0)\,,$$

$$(18)\qquad \varkappa^2=2\,n_0\,B_0\,\nu-(\nu^2+n_0^2)=2\,n_2\,B_2-(\nu^2+n_0^2)\,,$$

avec $B_0=(1+R)/(1-R)$ et $B_2=(1+R')/(1-R')$,

$$(19) \qquad e^{4\pi\varkappa d/\lambda} = \frac{16\, n_0\, n_2\, (\nu^2 + \varkappa^2)}{[(n_0 + \nu)^2 + \varkappa^2]\,[(n_2 + \nu)^2 + \varkappa^2]\, T}.$$

Ces relations permettent une détermination rapide de ν et $\varkappa$. Elles ne s'appliquent bien que si la couche est fortement absorbante ; T est alors très faible, ce qui entache la détermination de d d'une erreur importante.

5. **Signification physique des parties imaginaire et réelle de la constante diélectrique.** — L'étude précédente montre que, pour les couches très minces, il est possible de déterminer, avec une bonne précision, des quantités proportionnelles à $2\nu\varkappa$ et à $\nu^2 - \varkappa^2$ — Cte. Or, on sait que le comportement optique d'une substance est parfaitement décrit à partir de la variation de la constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée :

$$\varepsilon_r = \nu^2 - \varkappa^2 - 2\,\mathbf{i}\,\nu\,\varkappa = f(\lambda).$$

La partie réelle est appelée constante diélectrique et la partie imaginaire est appelée « absorption ». En effet, les équations de Maxwell (1), (2) sont valables quel que soit le milieu. Si l'on se place dans un milieu conducteur, le vecteur déplacement a pour expression $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, $\vec{P}$ étant la polarisation. L'équation (1) devient

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \overset{\sim}{\mathrm{rot}}\, \tilde{H},$$

où $\partial\vec{P}/\partial t = \vec{i}$, $\vec{i}$ étant la densité de courant. Elle est reliée au champ électrique par la loi $\vec{i} = a\,\vec{E}$, soit

$$\overset{\sim}{\mathrm{rot}}\, \tilde{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\left(1 - \frac{a\,\mathbf{i}}{\varepsilon_0\,\omega}\right) = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\left(1 - \frac{i\,\mathbf{i}}{\varepsilon_0\,\omega\,E}\right).$$

Soit n l'indice du milieu : $n^2 = \varepsilon_r = 1 - (i\,\mathbf{i}/\varepsilon_0\,\omega\,E)$. Calculons la perte d'énergie par unité de volume et de temps

$$\mathcal{P}_v = \tfrac{1}{2}\,(E\,i^* + E^*\,i) = 2\,\nu\,\varkappa\,\varepsilon_0\,\omega\,E_0^2,$$

c'est-à-dire $2\,\nu\varkappa\,\omega = \mathcal{P}_v/\varepsilon_0 E_0^2$. Dans un petit domaine de fréquences, le produit $\nu\,\varkappa$ est donc proportionnel à l'énergie lumineuse absorbée. Pour la suite, nous désignerons donc par « absorption » la quantité $2\,\nu\,\varkappa$. La démonstration ci-dessus est valable, quelle que soit la forme d'absorption de l'énergie.

Remarque. — Nous terminerons ce chapitre par une remarque au sujet de l'épaisseur. On a considéré qu'en première approximation une couche était homogène, isotrope et limitée par deux faces planes et parallèles. Ceci n'a évidemment aucun sens en ce qui concerne les couches les plus minces qui sont constituées par de petits grains, indépendants les unes des autres. Les équations précédentes restent vraies à condition de prendre pour d ce que l'on appelle l'épaisseur « optiquement efficace », c'est-à-dire une épaisseur qui rend cohérentes les équations ci-dessus. Il est bon de remarquer que, de ce point de vue, l'épaisseur devient une grandeur de calcul, sans grande signification physique. Un très grand nombre de méthodes ont été mises au point pour la détermination des épaisseurs. Une des dernières est la méthode des traceurs radioactifs. Malgré tout, la méthode qui

est encore la plus utilisée est celle qui consiste à déterminer l'épaisseur massique d_m. Elle se définit par le rapport $d_m = m/d_e$, m étant la masse du métal vaporisé par unité de surface et d_c la masse volumique du métal massif. La détermination de cette épaisseur est sujette à de lourdes erreurs. D'autre part, elle ne saurait convenir dans le calcul des constantes optiques, car on a supposé que la masse volumique de la couche mince est celle du métal massif, ce qui est évidemment faux pour les couches très minces qui sont granulaires. Malgré tout, et c'est là une grandeur physique, elle est proportionnelle à la valeur de la quantité de métal déposée. Lorsqu'on étudie les propriétés optiques des couches minces en fonction de la longueur d'onde, comme il sera fait plus loin, l'épaisseur des couches joue le rôle d'un paramètre dont la connaissance précise n'est pas absolument nécessaire.

DEUXIÈME PARTIE

APPAREILS UTILISÉS

De nombreux travaux [18, 19, 46] relatifs à l'action de l'air sur les couches minces métalliques, ont montré tout l'intérêt qui s'attache à l'étude de ces couches sous le vide même ayant servi à les préparer. On sait d'autre part que ce vide doit être le meilleur possible, si l'on veut éviter l'altération du métal au cours de la projection.

L'avantage d'opérer dans une enceinte de faible volume et la nécessité d'effectuer les mesures dans un temps très court, afin de pallier une éventuelle évolution des couches sous vide, nous ont conduit à imaginer un système mécanique à basculement du support soutenant la lame d'étalon sur laquelle sont déposées les couches minces. Ce système, d'un encombrement très réduit, n'a pu être effectivement utilisé que grâce à l'emploi d'un nouveau type de lame d'étalon, permettant à la fois la mesure de R, R', T et des changements de phase.

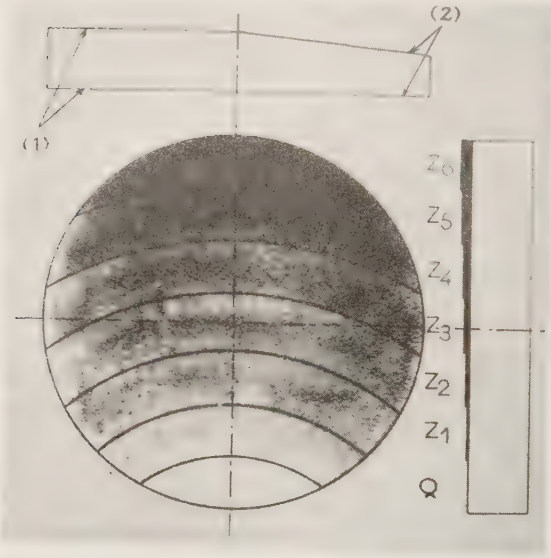


FIG. 1. — Vue de la lame-support après métallisation : (1) faces planes et parallèles (mesure de $\Delta_{R'}$) ; (2) faces prismatiques (mesure de R, R' et T).

1. **La lame-support.** — En général, on détermine les facteurs de réflexion et de transmission en déposant la couche mince sur une lame-support

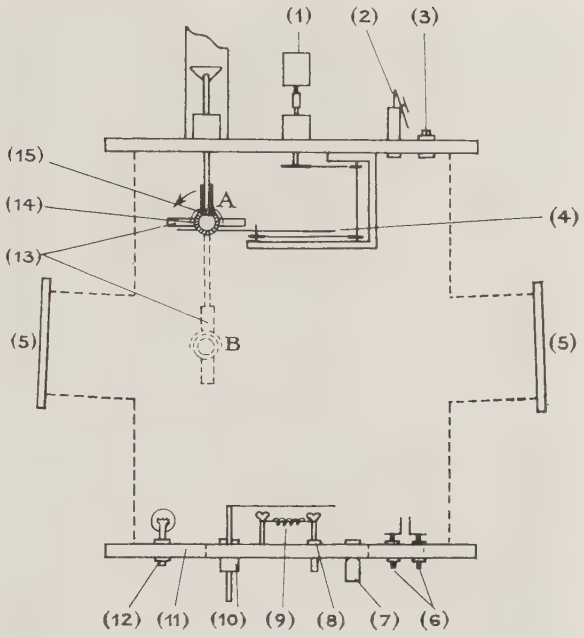


FIG. 2. — Description de l'appareillage : (1) moteur entraînant le disque de Talbot (4) ; (2) microfuite ; (3) entrée d'air ; (5) hublots de mesure ; (6) électrodes sous haute tension ; (7) tête de jauge à ionisation ; (8) électrodes sous basse tension ; (9) creuset ; (10) cache recouvrant le creuset ; (11) platine inférieure soudée au manchon ; (12) ampoule éclairant l'enceinte ; (13) porte-lame d'étalon ; (14) et (15) engrenages commandant le porte-lame.

prismatique tandis qu'on mesure les changements de phase sur une autre couche mince déposée sur une lame à faces planes et parallèles. Une telle façon d'opérer n'est pas très correcte car l'on sait que lors de la formation de la couche mince, il y a migration d'atomes sur le support ; il est donc difficile d'obtenir deux couches identiques sur deux supports différents. C'est ce qui nous a conduit à utiliser un nouveau type de lame-support. Cette dernière (fig. 1) se compose d'un disque de quartz de 70 mm de diamètre, taillé perpendiculairement à l'axe optique. Sur la première moitié de la lame les faces sont prismatiques et font entre elles un angle de 3° environ, afin de pouvoir éliminer la réflexion parasite sur la face non métallisée. C'est sur cette partie que se font les déterminations de R, R', T. L'autre moitié de la lame a ses faces rigoureusement planes et parallèles ; cette partie sert à la détermination des changements de phase.

2. **Description de l'appareillage** [25]. — La figure 2 donne un croquis de l'enceinte et tous ses accessoires. L'évaporateur, d'un volume de 15 l, est constitué d'un manchon en acier inoxydable, fermé à ses extrémités par deux platines d'acier. La platine supérieure est mobile ; la platine inférieure est fixe et soudée au manchon. Trois hublots, convenablement disposés, assurent le passage des faisceaux lumineux et une bonne visibilité à l'intérieur de l'enceinte.

Le vide est obtenu à l'aide d'un groupe de pompage comprenant : pompe à palettes, pompe à diffusion d'huile (deux étages) et piège à air liquide. Une décharge, jaillissant entre les deux électrodes sous haute tension (6), contrôle le vide primaire (10^{-2} torr) et assure en même temps un bon nettoyage ionique. Le vide secondaire (10^{-6} torr) est mesuré à l'aide d'une jauge à ionisation (7).

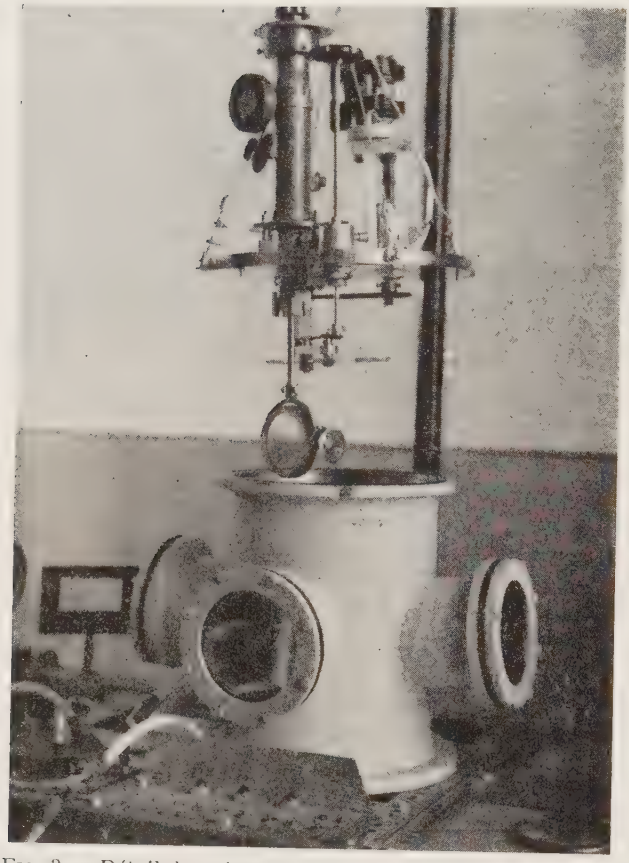


FIG. 3. — Détail du mécanisme de commande du porte-lame.

Pour pouvoir comparer entre elles les propriétés optiques des couches minces, il faut que ces dernières soient toutes préparées dans les mêmes conditions. Le moyen le plus sûr est de les obtenir simultanément. Dans ce but, on fait tourner tout près de la lame d'étalon un disque, genre disque de Talbot (4), entraîné par un petit moteur ; on obtient ainsi six couches, dont les épaisseurs croissent sensiblement en progression arithmétique. La dernière zone du disque de Talbot, qui n'est pas découpée, permet d'obtenir sur la lame-support une région non métallisée (fig. 1). En général, une lamelle de microscope est soumise en même temps à la projection. Connaissant son poids (déterminé à la microbalance) avant et après métallisation, ainsi que sa surface, on peut avoir une idée de l'épaisseur massique de la plage la plus épaisse et, partant de là, de toutes les autres.

Le creuset dans lequel est fondu le métal à vaporiser est chauffé par effet Joule, par l'intermédiaire des deux électrodes basse tension (8). L'alimentation de ces électrodes est assurée par deux transformateurs connectés en parallèle, fournissant une intensité maximale de 200 A.

3. **Préparation des couches minces.** — Les couches minces sont obtenues par vaporisation thermique sous un vide de l'ordre de 3 à 5.10^{-6} torr. La projection s'effectue sur la lame de quartz décrite précédemment.

Pendant la métallisation, la lame-support (13) est en position horizontale (position A). L'écran (10) placé au-dessus du creuset permet de réaliser la vaporisation au moment désiré. Lorsque cette dernière est terminée, la lame-support est amenée en position verticale (position B) au moyen du système d'engrenage (15). Cette lame-support, fixée à l'extrémité d'un passage tournant et coulissant, est descendue en regard des deux hublots de mesure. Cette descente est réalisée de façon précise au moyen de tubes coulissants et d'une crémaillère (fig. 3). Une graduation,

portée par l'un des tubes, permet de déplacer la crémaillère d'une longueur connue, correspondant à la distance entre deux zones métallisées d'épaisseurs différentes. D'autre part, les deux butées (14) maintiennent le porte-lame dans l'une ou l'autre des deux positions : verticale et horizontale.

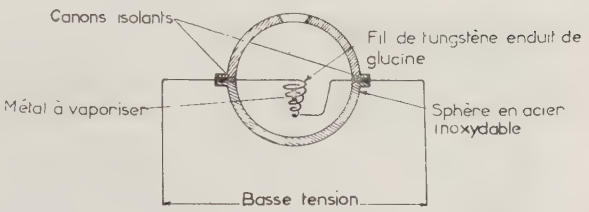


FIG. 4. — Vue du creuset d'évaporation.

Ce système à basculement de la lame-support s'est avéré d'une excellente rigidité. Il peut, en outre, permettre l'étude de façon très pratique des couches minces, en incidence oblique, sous vide.

4. **Problème de la vaporisation des métaux sous vide.** — De récentes études [21] ont montré l'importance des conditions de projection sur la structure des couches minces. Il est nécessaire, pour avoir des résultats reproductibles, de se placer toujours dans les mêmes conditions.

La vaporisation des métaux : argent, or, cuivre, ne pose pas de problème sérieux. Leur point de fusion est relativement bas, leur taux de projection élevé et ils ne forment pas d'alliages avec les métaux réfractaires, tantale, molybdène, tungstène, utilisés habituellement pour constituer les creusets. Dans le cas de l'or, il vaut mieux employer un creuset en tungstène. Dans tous les cas, une couche de glucine isole avantageusement le creuset du métal à projeter.

La vaporisation des métaux de transition pose des problèmes beaucoup plus importants. En effet, ces corps ont des points de fusion très élevés : 1 535° C pour le fer, 1 580° C pour le nickel, 1 450° C pour le cobalt. A ces températures-là, ils forment des alliages avec les métaux réfractaires usuels. Les procédés de projection habituels ne sont plus applicables. Le four à induction n'a pu être utilisé car il avait le désavantage d'obliger à augmenter le volume de l'enceinte. L'emploi d'un revêtement de zircone, isolant le creuset en tungstène, par exemple, du métal à projeter, ne s'est pas avéré satisfaisant. En effet, sous l'action de la chaleur, le tungstène et la zircone ayant des coefficients de dilatation différents, le revêtement se craquelle et on assiste le plus souvent à une rupture du creuset. Dans le cas le plus favorable où cette rupture n'a pas lieu, l'inertie calorifique importante du revêtement protecteur oblige à porter le creuset à des températures très hautes. Le rayonnement thermique émis est alors important, pour un taux de projection qui demeure faible. Dans le cas du fer, il provoque des phénomènes d'oxydation, même sous des vides poussés, et surtout des phénomènes d'autodiffusion, c'est-à-dire des migrations d'atomes superficiels à l'intérieur de la couche déjà formée. La structure est alors bouleversée, les résultats obtenus non reproductibles.

Pour avoir des taux de projection raisonnables, sans rayonnement thermique important, nous avons mis au point la technique suivante. Le creuset est constitué par un fil de tungstène, enroulé en forme de panier et enduit d'une couche de glucine, qui après séchage forme sur le fil une pellicule isolante [44]. Ce panier

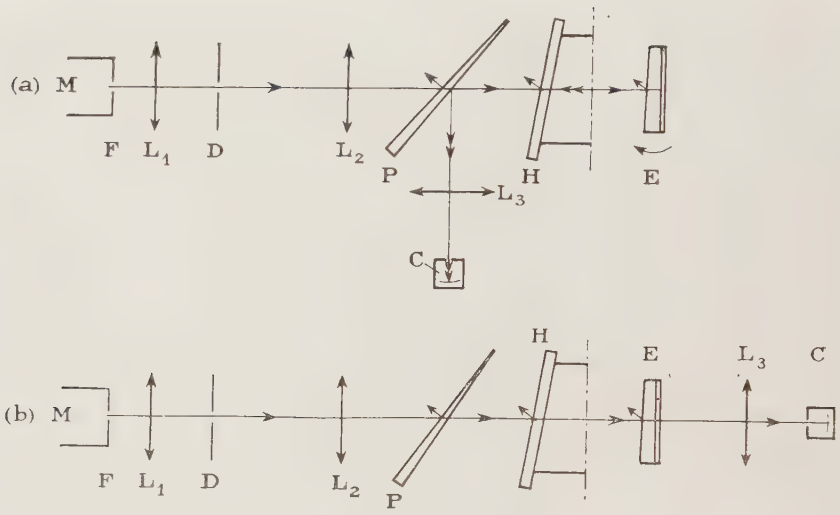


FIG. 5. — Montage optique : M, monochromateur ; F, fente de sortie ; L_1, L_2, L_3, achromats ; D, diaphragme ; P, lame semi-transparente ; H, hublot ; E, lame d'étalon ; C, cellule photoélectrique ; a) Mesure de R et R' ; b) mesure de T.

est placé au centre d'une sphère métallique creuse (fig. 4) à parois polies qui, d'une part, empêche le rayonnement thermique de se propager dans l'enceinte et, d'autre part, concentre ce rayonnement sur le panier placé en son centre. On réalise ainsi des températures élevées, ce qui permet d'obtenir des taux de projection appréciables, même avec une source quasi ponctuelle.

5. **Principe des mesures optiques.** — La figure 5 donne les schémas de principe des montages optiques. Toutes les mesures sont faites en incidence normale, afin de diminuer l'influence sur les mesures de la couche de passage et d'éviter celle d'une éventuelle anisotropie des couches. F est la fente de sortie d'un monochromateur. Ce dernier est éclairé à l'aide d'une ampoule à filament rectiligne. Cette ampoule est alimentée par une batterie d'accumulateurs de très grande capacité.

L'achromat L_1, de très courte longueur focale ($F = 7$ cm), condense la lumière sortant du monochromateur sur le diaphragme réglable D. L'achromat L_2, de 20 cm de longueur focale, forme en vraie grandeur l'image D′ du diaphragme D sur la lame d'étalon. Enfin, l'achromat L_3 forme l'image de D′ sur la cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons C.

1. Mesure de R [13]. — On compare le flux réfléchi par le quartz nu au flux réfléchi par la couche métallique. La connaissance de la valeur exacte du facteur de réflexion du quartz permet de déduire immédiatement le facteur de réflexion de la couche mince. On opère sur la partie prismatique de la lame d'étalon, afin d'éliminer le flux parasite réfléchi par la face non métallisée.

2. Mesure de R'. — On fait tourner la lame-support de 180° autour d'un axe vertical et l'on opère de la même façon que précédemment.

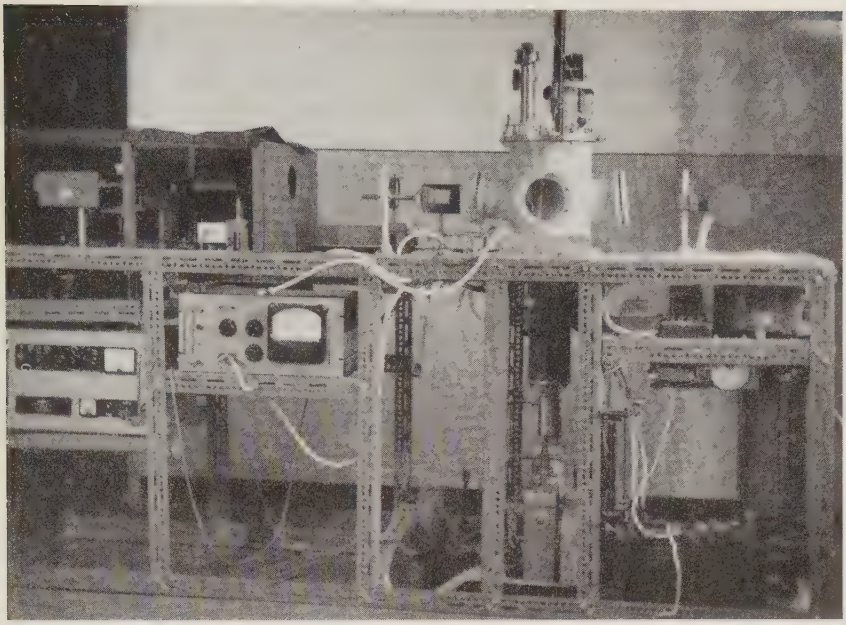


FIG. 6. — Vue d'ensemble de l'appareillage.

Les hublots de mesures sont inclinés de façon à éliminer la lumière parasite qu'ils réfléchissent.

3. Mesure de T. — On compare le flux transmis par le quartz au flux transmis par les couches métallisées. La lame semi-transparente P ne joue plus aucun rôle.

4. Mesure d'un changement de phase à la réflexion $\Delta_{R'}$. — En opérant sur la partie de la lame-support à faces rigoureusement planes et parallèles, on photographie les anneaux à l'infini obtenus par réflexion au moyen d'une lampe à vapeur de mercure, suivie d'un monochromateur. Un calcul classique, la différence des carrés des diamètres des anneaux étant en progression arithmétique, permet de déterminer $\Delta_{R'}$. Le présent travail n'a pas comporté de détermination de changement de phase.

Le montage optique est entièrement horizontal. La plupart des éléments qui le constituent sont montés sur un banc d'optique, ce qui assure à l'ensemble une excellente rigidité et une grande facilité de réglage. D'autre part, on remarquera qu'il y a peu de lumière perdue, ce qui nous a permis d'opérer avec des bandes passantes très étroites.

6. **Mesure des flux lumineux.** — Le récepteur employé pour la comparaison des flux lumineux est une cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons du type R. C. A. 1P28.

La tension appliquée à cette cellule est fournie par une boîte d'alimentation soigneusement stabilisée. Le courant de sortie est envoyé dans un galvanomètre

mural très sensible, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un shunt étalonné.

La méthode de comparaison des flux lumineux est excellente lorsque ceux-ci sont du même ordre de grandeur. C'est le cas lorsqu'on étudie des couches très minces. La précision obtenue est alors de quelques millièmes. Pour les couches épaisses, la comparaison de flux qui varient quelquefois dans le rapport de 1 à 20 ne donne plus des résultats excellents. La linéarité de la cellule n'est parfois pas rigoureuse et la précision nettement moins bonne que précédemment. Une méthode de zéro serait, à notre sens, préférable.

7. **Performances de l'appareillage.** — La mise au point du système mécanique à basculement de la lame-support et du montage optique entièrement horizontal nous a permis d'étudier les couches, sous le vide même ayant servi à les préparer, à la fois en fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde. La détermination des facteurs de réflexion et de transmission de six couches, étudiées à l'aide de onze longueurs d'onde, n'exige pas un temps supérieur à 2 h. Les mesures sont d'autre part reproductibles à quelques millièmes près. En effet, si l'on a soin de repérer sur les graduations des tubes, les positions exactes des six couches à étudier, on est sûr de toujours opérer au même point de la couche. L'influence sur les valeurs de R, R', T d'un défaut d'homogénéité de la couche dans son plan est donc éliminée.

D'autre part, la seule opération mécanique à effectuer pendant les mesures est la descente du tube coulissant. Cette dernière n'exige aucun effort de traction ou de torsion sur le passage tournant et coulissant, ce qui permet, malgré le très grand nombre de manœuvres, de conserver un vide de 3 à 5.10^{-6} torr pendant toute la durée des opérations.

La figure 6 donne une vue complète de l'appareillage et de tous ses accessoires.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. Il comprend tout d'abord l'étude expérimentale des phénomènes d'absorption se produisant dans les couches très minces d'argent, d'or et de cuivre. Ces métaux ont même configuration électronique : 10 électrons sur la couche d, qui est ainsi complète, et un électron dans l'état s. On peut donc s'attendre à une grande analogie de leurs propriétés optiques.

La deuxième partie est relative à l'étude des propriétés optiques, et en particulier de l'absorption, des métaux de transition magnétiques : fer, nickel, cobalt. Ces métaux, contrairement aux précédents, sont caractérisés du point de vue électronique par une couche d incomplète.

On sait que les propriétés optiques d'une couche mince d'épaisseur déterminée, pour une radiation monochromatique donnée, sont fonctions d'un certain nombre de facteurs : nature et température du support au moment de la projection, vitesse avec laquelle le dépôt a été réalisé, degré de vide sous lequel a lieu la projection, mode de projection utilisé, nature du gaz résiduel, etc. O. S. Heavens [10]

dénombre d'ailleurs une douzaine de paramètres permettant de caractériser les conditions de projection d'un métal.

Dans le travail dont l'exposé va suivre, nous nous sommes attaché à garder constant, pendant chaque projection, le plus grand nombre de ces paramètres. Nous définirons, chaque fois que cela sera possible, ces paramètres par un nombre. En ce qui nous concerne, la comparaison des résultats obtenus pour des couches d'épaisseurs différentes est légitime, du fait que ces couches sont toutes préparées simultanément, donc dans les mêmes conditions, à l'aide du disque de Talbot.

Dans tous les cas, les mesures ont été faites sous le vide même ayant servi à préparer les couches, un quart d'heure après la projection, puis vérifiées au bout de quelques heures, la couche étant toujours sous le même vide. Nous n'avons jamais observé d'évolution notable. Enfin, les résultats ont été comparés à ceux que l'on obtient lorsque la couche a subi l'action de l'air. Cette action de l'air peut être pratiquement négligeable (Au), assez importante (Ag) ou considérable (Cu et métaux de transition).

I. Etude des propriétés optiques des couches minces d'argent, d'or et de cuivre

1. **Argent.** — *1. Etude sous vide* [26, 27]. — Cette étude est relative à douze couches très minces d'argent, obtenues par deux préparations différentes, à la vitesse de projection de 0,3 mμ/s. Dans tout ce qui suit, les six couches minces constituant la première préparation, d'épaisseurs massiques respectives 0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 ; 2 ; 2,4 mμ, seront numérotées Z_1 à Z_6. Elles ont été étudiées à l'aide de onze radiations dont les longueurs d'onde étaient comprises entre 0,4 et 0,7 μ.

Les six autres couches, numérotées de Z'_1 à Z'_6, d'épaisseurs massiques 1,3 ; 2,6 ; 3,9 ; 5,2 ; 6,5 ; 7,8 mμ, ont été étudiées à l'aide de sept radiations seulement.

On remarquera que la gamme des épaisseurs choisies permet la comparaison de couches d'épaisseurs massiques très voisines (Z_3 et Z'_1, Z_6 et Z'_2), issues de deux préparations différentes.

Toutes les couches obtenues présentent de très jolies couleurs par réflexion et par transmission. Par transmission ces colorations sont les suivantes :

Epaisseur en mμ	Coloration
$0 < d_m < 2$	Jaune et jaune d'or
$2 < d_m < 3$	Jaune orangé
$3 < d_m < 5$	Violine
$5 < d_m < 6$	Bleu clair
$d_m > 7$	Bleu

Ces couleurs sont en parfait accord avec celles données par P. Rouard [37]. Par réflexion côté support, on observe des teintes analogues. Par réflexion côté air, on observe à très peu près les teintes complémentaires.

Ainsi, cette simple observation visuelle laisse prévoir, pour l'argent pris en couches minces, l'existence de fortes bandes d'absorption, situées dans la partie visible du spectre et se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde quand l'épais-

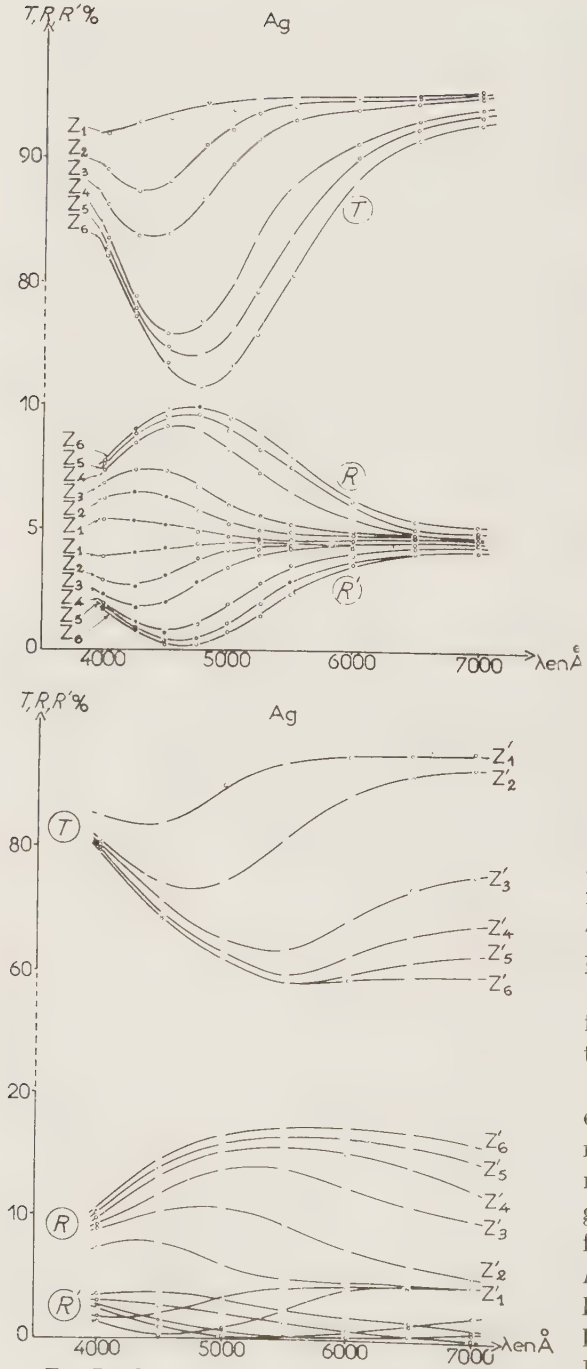


FIG. 7 et 8. — Variations de R, R' et T en fonction de la longueur d'onde pour les douze couches d'argent étudiées.

seur des couches augmente. Ces bandes d'absorption n'existant pas pour l'argent massif qui est incolore par réflexion ; nous appellerons ce phénomène : absorption anormale.

A) VARIATIONS DES FACTEURS DE RÉFLEXION ET DE TRANSMISSION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE. — Les figures 7 et 8 montrent, pour chacune des douze couches étudiées, les variations des facteurs de réflexion et de transmission avec la longueur d'onde de la radiation utilisée. Ces familles de courbes sont d'une grande régularité. Pour les couches les plus minces ($d < 5$ mμ) la détermination de T, R et R' se fait avec une erreur relative de 1 ou 2 millièmes. Pour les couches plus épaisses, l'erreur n'excède pas 5 millièmes. Seules les mesures relatives à T pour la couche Z_1 présentent des irrégularités ; mais pour une épaisseur de 4 Å la couche mince n'est pas parfaitement définie.

L'examen de ces courbes fait apparaître quelques particularités intéressantes :

a) pour toutes les couches étudiées, le facteur de transmission T passe par un minimum pour une certaine longueur d'onde, tandis que le facteur de réflexion dans l'air R passe par un maximum pour la même longueur d'onde. Pour les couches les plus minces, les courbes sont sensiblement symétriques par rapport à cette longueur d'onde.

b) Le facteur de réflexion côté support R' passe lui aussi par un minimum, pour la longueur d'onde qui rend T minimum et R maximum, pour des couches allant de 0,4 à 5,2 mμ. Le phénomène est moins marqué pour des couches d'épaisseurs supérieures.

B) Variations des facteurs d'absorption avec la longueur d'onde. — On désigne par facteurs d'absorption les quantités

$$A = 1 - T - R,$$
$$A' = 1 - T - R'.$$

Les figures 9 et 10 représentent les variations de A avec la longueur d'onde pour toutes les couches étudiées. On constate que, pour une couche donnée, A passe par un maximum pour une certaine longueur d'onde qui est, comme précédemment, fonction de l'épaisseur de la couche. D'autre part, A et A' passent par un maximum pour la même longueur d'onde. Ceci ne doit pas nous étonner étant donné que, pour des couches aussi minces, la relation de Wolter $n\,A - A' = 0$ est vérifiée. La variation de A' se déduit de la variation de A par une simple multiplication d'ordonnées.

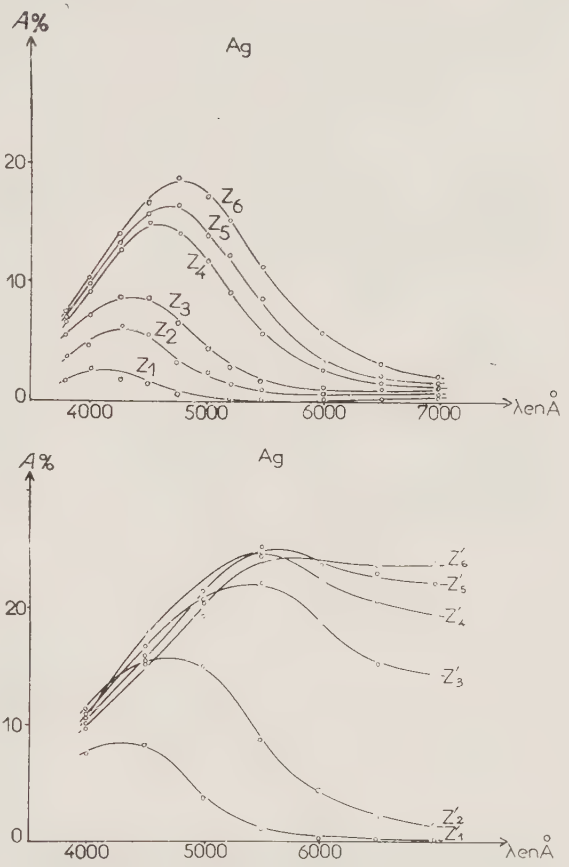


Fig. 9 et 10. — Variation de $A = 1 - T - R$ en fonction de la longueur d'onde pour les douze couches d'argent étudiées.

On remarquera encore que le lieu des maximums de A et de A', sur la figure 9,

Tableau I

N° de la couche	Z_1	Z_2	Z_3	Z'_4	Z_4	Z_5	Z_6	Z'_2	Z'_3	Z'_4	Z'_5	Z'_6
Epaisseur d_m en mμ	0,4	0,8	1,2	1,3	1,6	2	2,4	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8
A_M %	2,8	6,4	9	9,1	15,3	16,7	18,8	19	22,6	25	25,5	25
A'_M %	4,3	10,2	14,7	15,4	23,7	25,8	28,3	26,4	36,8	40,1	40,7	39,5

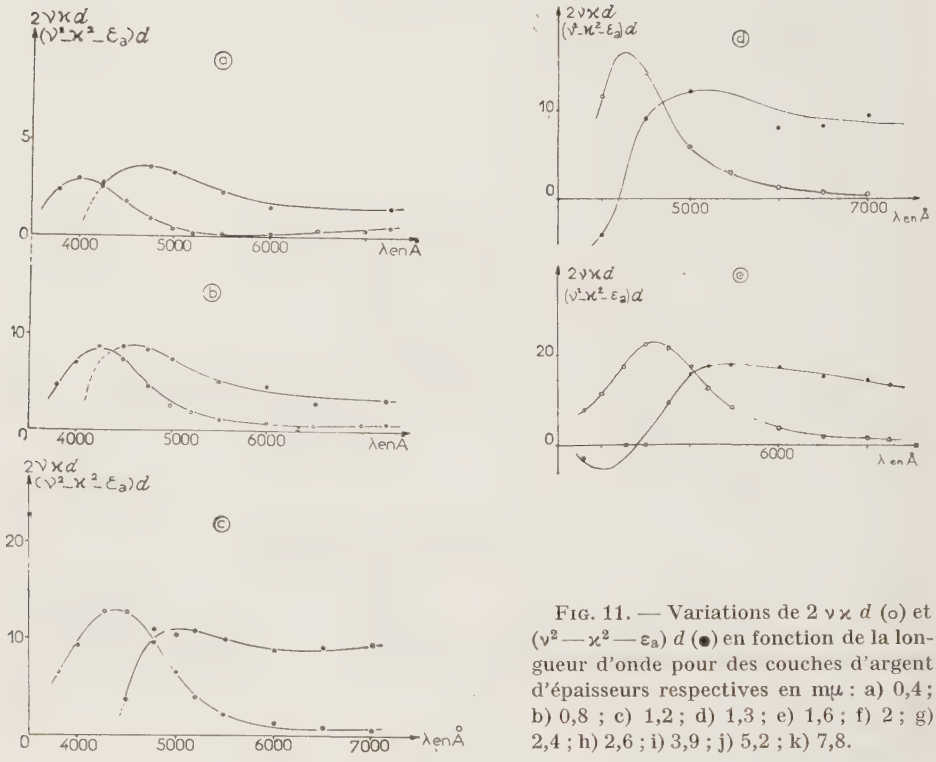
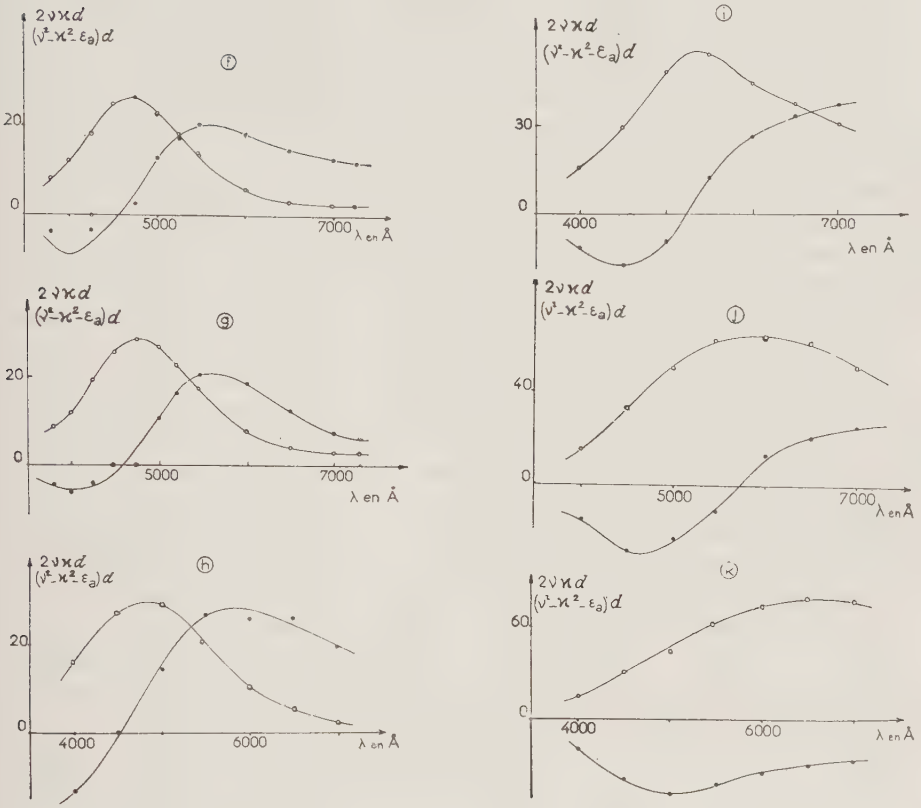


FIG. 11. — Variations de $2\nu\varkappa\, d$ (o) et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\, d$ (●) en fonction de la longueur d'onde pour des couches d'argent d'épaisseurs respectives en mμ : a) 0,4 ; b) 0,8 ; c) 1,2 ; d) 1,3 ; e) 1,6 ; f) 2 ; g) 2,4 ; h) 2,6 ; i) 3,9 ; j) 5,2 ; k) 7,8.

est pratiquement une droite et surtout le fait que la largeur des courbes à mi-hauteur augmente régulièrement avec la longueur d'onde. A partir d'une épaisseur de 3,9 mμ l'absorption ne tend plus vers 0 du côté des grandes longueurs d'onde, contrairement à ce qui se passe du côté des faibles longueurs d'onde. Le tableau I donne pour chacune des couches étudiées la valeur maximale de l'absorption. On voit qu'à partir d'une épaisseur supérieure à 6,5 mμ, le maximum d'absorption diminue. Signalons qu'à l'état massif, le facteur d'absorption A dans le visible devient très faible, de l'ordre de 5 %, le facteur de réflexion R devenant très élevé.

C) DÉTERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES. — La relation de Wolter étant vérifiée pour toutes les couches étudiées, la connaissance de R, R' et T n'est pas suffisante pour la détermination de ν, $\varkappa$ et d. Il n'est pas possible, d'autre part, de déterminer ces constantes en se servant de l'épaisseur d, déterminée par pesée, dans le cas de couches aussi granulaires que celles que nous avons étudiées. La connaissance d'un ou plusieurs changements de phase devient donc nécessaire. La détermination d'un changement de phase est une opération qui, dans l'état actuel des choses, ne peut pas se faire avec une erreur inférieure à 5 %. La méthode graphique de Malé [13] permet, connaissant R, R', T et un changement de phase, de déterminer ν, $\varkappa$ et d. Malheureusement, cette méthode quoique très élégante



ne fournit pas, pour les couches les plus minces, les valeurs de ces constantes avec une erreur inférieure à 10 %.

Le problème se simplifie considérablement si l'on essaie, non pas de déterminer séparément les constantes optiques ν et $\varkappa$, mais des combinaisons de ces dernières, notamment celles qui constituent les parties imaginaire et réelle de la constante diélectrique.

En effet, les formules (8), (9), (9 bis) et la méthode des trois circonférences de E. David permettent de calculer les quantités $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$, uniquement à partir de mesures d'intensités et avec une précision suffisante, pour les couches que nous avons étudiées. La seule inconnue reste d. Diverses méthodes ont été proposées pour la détermination de l'épaisseur. Signalons celle de Wiener [47] et celle de Tolansky [45]. En outre, on a mis au point des techniques faisant appel à des procédés nouveaux : méthode des traceurs radioactifs, méthode des interférences de rayons X due à Kiessig [12]. En faisant arriver des rayons X sous un angle voisin de la réflexion totale sur la couche mince, on obtient des interférences permettant d'obtenir l'épaisseur cherchée. Cependant Malé [13] a montré que, dans le cas des lames absorbantes les plus minces, on ne peut pas déterminer *séparément* les indices et l'épaisseur. On est donc conduit à laisser d dans toutes les

formules. Ceci est moins gênant qu'on pourrait le penser à priori. En effet, pour une couche donnée, donc pour une quantité de métal bien déterminée, tracer les courbes donnant $2\,\nu\,\varkappa\,d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$, en fonction de la longueur d'onde, revient à tracer chacune des courbes donnant $2\,\nu\,\varkappa$ et $\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a$ avec une échelle arbitraire en ordonnées ; ceci n'altère en rien la position des maximums d'absorption et surtout *la forme* des courbes d'absorption.

Cependant, une difficulté subsiste pour la détermination de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$; le signe devant le radical de la formule (9) est indéterminé. On sait que la valeur de l'indice de réfraction des couches minces d'argent est plus faible au voisinage de la bande de transparence (3 200 Å) que du côté des grandes longueurs d'onde. D'autre part, pour la majeure partie des couches étudiées, $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ s'annule ou prend une valeur très faible au voisinage de la longueur d'onde pour laquelle $2\,\nu\,\varkappa\,d$ passe par un maximum. Nous avons donc pris $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d < 0$ pour les faibles longueurs d'onde et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d > 0$ pour les grandes longueurs d'onde. Ces hypothèses sont justifiées d'ailleurs par le fait que les valeurs des constantes optiques des couches minces d'argent, auxquelles on arrive, sont voisines de celles connues actuellement. De plus, les courbes de la figure 11 forment un ensemble cohérent, ce qui peut constituer une justification supplémentaire.

Si l'on se place dans le cadre de la théorie classique de la dispersion, ces courbes sont analogues à celles qui donnent les variations, en fonction de la longueur d'onde, des parties imaginaire et réelle de la constante diélectrique d'une substance, lorsqu'on est dans une région d'absorption. En effet, $2\,\nu\,\varkappa\,d$ passe par un maximum pour une longueur d'onde au voisinage de laquelle $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ présente un point d'inflexion. On remarque d'ailleurs que $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ ne présente pas de centre de symétrie et ne coupe pas l'axe des longueurs d'onde au point où $2\,\nu\,\varkappa\,d$ est maximum. C'est exactement ce que l'on obtient lorsque la substance étudiée est un corps absorbant. En effet, dans un diélectrique on peut, dans une région d'absorption, négliger $\varkappa^2$ devant ν^2 ; la courbe donnant $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$ présente alors un centre de symétrie. Par contre, dans un métal, surtout lorsqu'il est pris en couches minces, on ne peut plus négliger $\varkappa^2$ devant ν^2. Il en résulte que la courbe donnant $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$ ne présente pas de centre de symétrie. *Ce point de vue est le plus classique.*

Cependant, en examinant les courbes de la figure 11 on ne peut manquer d'être frappé par l'analogie qu'elles présentent avec les caractéristiques de résonateurs de fréquence propre déterminée et de grand amortissement. Il s'agit là d'une analogie purement descriptive. Pour la suite de ce travail, nous assimilerons les courbes expérimentales aux caractéristiques de résonateur uniquement par *commodité de langage*, sans préjuger en rien pour l'instant de la nature physique du résonateur.

Dans cette terminologie, il apparait clairement sur la figure 11 que la longueur d'onde correspondant à la résonance et le degré d'amortissement des résonateurs augmentent régulièrement avec l'épaisseur des couches.

D) Précision des résultats. — Les courbes donnant les variations de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ en fonction de la longueur d'onde sont plus régulières que celles qui donnent les variations de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$. Cela tient au fait que la formule (8) est encore vala-

ble dans le cas où l'on tient compte des termes en d^3/λ^3 alors que (9) ne l'est plus. Un calcul d'erreur montre que, si l'on connaît R, R' et T avec une erreur relative de 0,5 %, $2\,\nu\,\varkappa\,d$ est connu avec une erreur relative de 1 %, alors que $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ est connue avec une erreur beaucoup plus grande.

Ceci explique que, pour les couches les plus minces ($d = 0{,}4$ et $0{,}5$ mμ) et pour les faibles longueurs d'onde, il apparaisse quelquefois des quantités négatives sous le radical.

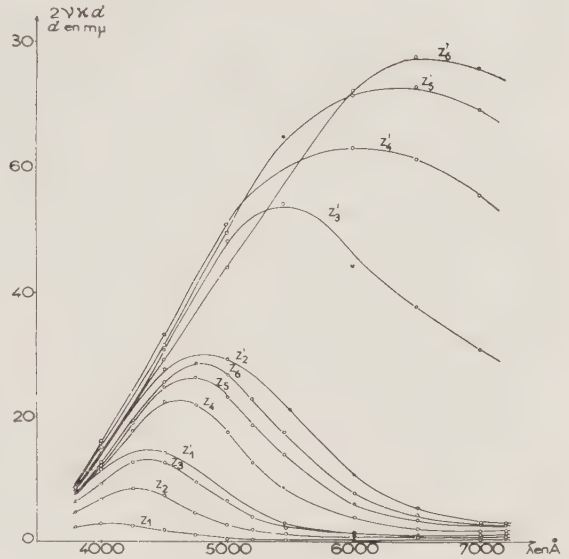


FIG. 12. — Variation de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ en fonction de la longueur d'onde pour les douze couches d'argent étudiées.

D'autre part, pour les couches les plus épaisses, le terme en $d^2(n_0^2 - n_2^2)/\lambda^2$ de la formule (9 bis) ne peut plus être négligé. On est conduit à en prendre une valeur approchée en considérant que, la couche étant granulaire, on doit utiliser pour d une valeur supérieure à l'épaisseur déterminée par pesée.

Malgré cela, certaines courbes restent d'une remarquable régularité, comme le montrent les figures 11 g, h et i.

On remarquera enfin qu'à partir d'une épaisseur $d = 6{,}2$ mμ, $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ ne s'annule plus dans la partie visible du spectre (fig. 11). Ceci est lié au fait que $\varkappa$ augmente plus rapidement que ν, pour les couches très minces d'argent.

E) LIEU DES MAXIMUMS D'ABSORPTION (fig. 12). — Afin de préciser exactement le déplacement des maximums d'absorption en fonction de l'épaisseur des couches nous avons tracé, sur un même graphique, les courbes donnant les variations de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ en fonction de la longueur d'onde, pour toutes les couches étudiées. Le faisceau de courbes est d'une parfaite continuité, surtout si l'on songe que les douze couches étudiées sont issues de deux préparations différentes.

Deux faits remarquables apparaissent sur ces courbes.

a) Les maximums d'absorption se trouvent très sensiblement sur une droite (dans le domaine des épaisseurs considérées).

b) Cette droite coupe l'axe des longueurs d'onde en un point très voisin de $\lambda_0 = 4\,000$ Å, c'est-à-dire que, lorsque l'épaisseur de la couche tend vers 0, la longueur d'onde de résonance tend vers 4 000 Å.

C'est ici qu'apparaît l'intérêt de laisser d dans toutes les formules. Dans nos premières tentatives de détermination de la longueur d'onde de résonance limite, nous portions la valeur de λ_M en fonction de l'épaisseur massique et nous extra-

polions pour avoir λ_0. Cette extrapolation était douteuse, du fait de l'indétermination qui règne sur la connaissance de d. Cet inconvénient disparaît en traçant sur un même graphique les variations de $2\nu\varkappa d$, car les maximums de ces courbes dessinent le lieu géométrique des longueurs d'onde de résonance.

Le tableau II nous a permis de caractériser complètement le phénomène. Il fournit, pour chaque couche, la position exacte de la longueur d'onde λ_M correspondant au maximum d'absorption. De plus en plus, les auteurs emploient le point de vue énergétique pour caractériser les phénomènes d'absorption. En effet, à la longueur d'onde absorbée sélectivement correspond l'énergie $E = h\nu = hc/\lambda$. On a coutume d'exprimer cette énergie en électronvolts (elle figure dans la colonne 4 du tableau). Nous donnons encore, pour chaque couche, la valeur de $2\nu\varkappa d$ relative au maximum d'absorption et la valeur correspondante de $2\nu\varkappa/q$, obtenue en divisant $2\nu\varkappa d$ par l'épaisseur massique d_m. Enfin, pour achever de caractériser *complètement* le phénomène, les deux dernières colonnes du tableau contiennent les valeurs de $\Delta\lambda$, largeur des courbes à mi-hauteur, et $\gamma = \Delta\lambda/\lambda$, quantité proportionnelle à l'amortissement des résonateurs (1). Cette quantité n'a pu être déterminée pour les couches les plus épaisses car, comme on l'a vu précédemment, les courbes correspondantes ne s'élargissent pas symétriquement.

TABLEAU II. – *Mesures faites sous vide*

N° de la couche	Epaisseur d_m en mμ	λ_M en Å	E_M en eV	$2\nu\varkappa d$ (d en mμ)	$\frac{2\nu\varkappa}{q}$	$\Delta\lambda$ en Å	$\gamma = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$
Z_0	0	4 000	3,1				0,20
Z_1	0,4	4 050	3,0	3	7,5	900	0,22
Z_2	0,8	4 250	2,9	8,5	10,6	1 020	0,24
Z_3	1,2	4 350	2,82	13,2	11	1 120	0,26
Z'_1	1,3	4 400	2,80	14,8	11,4	1 220	0,28
Z_4	1,6	4 600	2,67	22,8	14,3	1 270	0,28
Z_5	2	4 700	2,62	26,5	13,2	1 400	0,30
Z_6	2,4	4 800	2,56	28,7	12,0	1 510	0,31
Z'_2	2,6	4 850	2,54	30,5	11,7	1 730	0 36
Z'_3	3,9	5 950	2,06	54,4	13,9	2 800	0,47
Z'_4	5,2	6 000	2,05	63	12,1		
Z'_5	6,5	6 400	1,92	72,8	11,2		
Z'_6	7,8	6 600	1,86	78	10		

Le tableau II appelle quelques remarques.

a) On voit tout d'abord que le phénomène est très amorti. En effet, γ tend vers 0,2 quand l'épaisseur de la couche tend vers 0 ; d'autre part, l'amortissement augmente fortement avec l'épaisseur des couches (0,47 pour $d = 3,9$ mμ alors qu'il n'est que de 0,22 pour $d = 0,4$ mμ).

b) La colonne 6 montre que la valeur du maximum d'absorption augmente elle aussi avec l'épaisseur de la couche. En effet $2\nu\varkappa/q$ est égal à 7,5 pour $d = 0,4$ mμ et à 10 pour $d = 7,8$ mμ. Or on sait, d'après les photographies prises au microscope électronique ou les mesures optiques, que le taux de remplissage q est très faible pour les couches très minces et qu'il augmente régulièrement avec l'épaisseur.

(1) Par commodité de langage, nous désignerons par la suite l'amortissement par γ.

Donc, la valeur maximale de $2\nu\varkappa$, pour la couche de 7,8 mμ, est beaucoup plus forte que la valeur correspondant à la couche de 0,4 mμ. Malgré l'imprécision qui règne sur la détermination de l'épaisseur massique, on peut suivre qualitativement l'augmentation de $2\nu\varkappa$ avec l'épaisseur des couches.

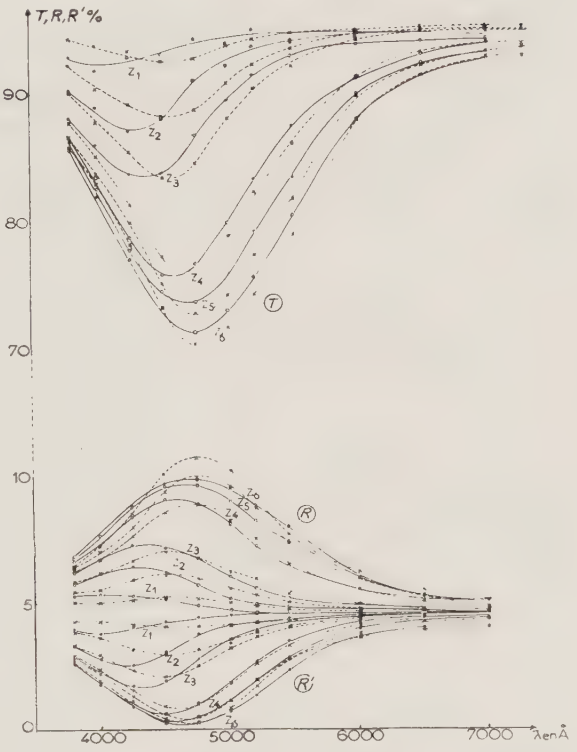


FIG. 13. — Variations de R, R' et T en fonction de la longueur d'onde : ——— mesures faites sous vide ; - - - - - mesures faites à l'air.

En conclusion, l'étude sous vide des couches minces d'argent permet de mettre en évidence l'existence de maximums d'absorption situés dans la partie visible du spectre. Les courbes donnant les variations, en fonction de la longueur d'onde, des quantités $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\, d$ sont analogues aux caractéristiques de résonateurs de longueur d'onde propre déterminée et de grand amortissement. Une échelle en ordonnées variable suivant les courbes ne nous a pas empêché de caractériser complètement le phénomène, comme le montre le tableau II.

Signalons que S. Yamaguchi [50] a fait récemment une étude analogue dans le cas de l'or et de l'argent. Cet auteur a simplement déterminé $2\nu\varkappa$ à partir de la seule mesure de T par la formule

$$T = \frac{1}{\left[1 + \frac{1}{n^2+1}\frac{2\pi d}{\lambda}(2\nu\varkappa)\right]^2}. \qquad (20)$$

L'épaisseur d était déterminée par la méthode des traceurs radioactifs. La formule précédente ne constitue qu'une approximation assez grossière. Elle n'est valable que pour des couches extrêmement minces. Enfin, elle ne permet pas de calculer $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$. Ce travail paraît donc incomplet.

Nous allons voir maintenant comment sont modifiées les propriétés optiques des couches minces d'argent lorsqu'elles sont soumises à l'action de l'air.

2. Etude des couches à l'air sec [28]. — L'étude de l'action de l'air sur les couches minces d'argent a fait l'objet de quelques travaux parmi lesquels on peut

FIG. 14. — Variations de R, R' et T en fonction de la longueur d'onde pour une couche d'argent d'épaisseur 6,5 mμ : mesures faites sous vide ; - - - - - mesures faites à l'air.

citer ceux de M. Perrot et de ses élèves [18, 19] et ceux de J. Trompette [46].

A) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les couches étudiées précédemment ont été portées à la pression atmosphérique. Les résultats des mesures faites à l'air sont rassemblés, pour les couches Z_1 à Z_6, sur la figure 13 sous la forme de courbes en traits discontinus, tracées chacune à côté de la courbe correspondante obtenue à partir des mesures faites sous vide. On voit immédiatement que l'action de l'air est notable. Elle se traduit en particulier, pour les couches les plus minces, par un déplacement des extremums de R, R', T vers les grandes longueurs d'onde. Pour une couche d'épaisseur $d = 0{,}4$ mμ, le minimum de T, qui avait lieu pour 4 050 Å sous vide, a lieu maintenant pour 4 550 Å. C'est l'inverse qui se produit pour les couches les plus épaisses : les extremums se déplacent vers les courtes longueurs d'onde. Ce fait apparaît sur la figure 14, qui est relative à la couche d'épaisseur 6,5 mμ. Cette action de l'air est irréversible. Elle se manifeste déjà lorsqu'on laisse la couche sous vide et que ce vide passe lentement de 5.10^{-6} à 10^{-1} torr, c'est-à-dire sans faire intervenir un effet brutal de pression. D'autre part, nous n'avons pas constaté, comme nous le verrons plus loin, d'action de l'air sur les couches les plus minces d'or.

On peut donc penser, dans le cas des couches minces d'argent, à une oxydation ou une sulfuration, qui peut devenir importante lorsque le métal est à l'état granulaire, comme c'est le cas lorsqu'il est pris en couches très minces.

La relation de Wolter est toujours vérifiée pour les couches étudiées à l'air. Les courbes donnant les variations des facteurs d'absorption A et A' pour des couches étudiées à l'air ont la même forme que les courbes correspondantes relatives à des couches étudiées sous vide. Les maximums des courbes sont simplement déplacés vers les grandes longueurs d'onde pour les couches les plus minces et, au contraire, vers les faibles longueurs d'onde pour les couches plus épaisses.

B) DÉTERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES. — Bien que les couches soient altérées on peut, à partir des résultats expérimentaux, calculer comme on l'a fait précédemment, les variations de $2\nu\varkappa d$ et de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\, d$ en fonction de la longueur d'onde. Les résultats sont résumés dans la figure 15 relative à huit des douze couches étudiées.

Si l'allure générale des courbes n'est pas changée lorsqu'on passe du vide à l'air, on constate par contre que la position des maximums l'est. En particulier, les maximums des courbes donnant les variations de $2\nu\varkappa d$ sont déplacés vers les gran-

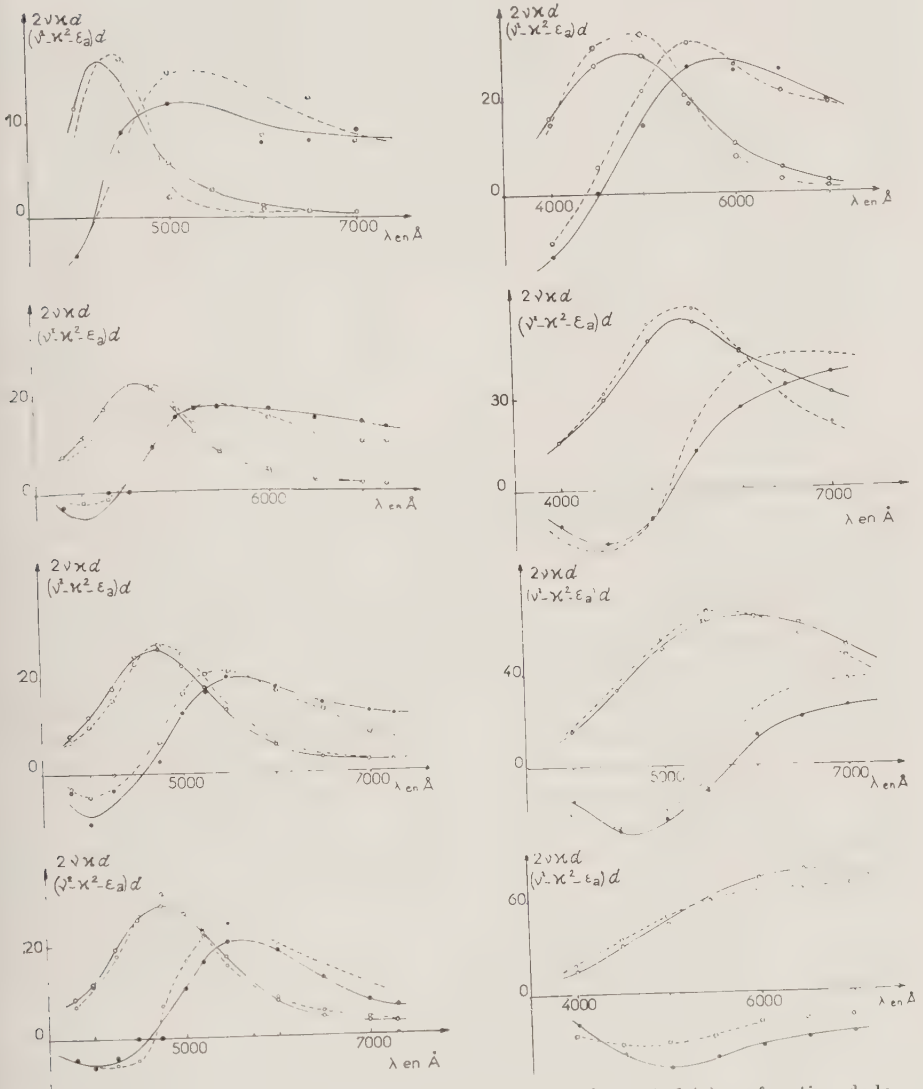


FIG. 15. — Variations de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ (○) et de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ (•) en fonction de la longueur d'onde pour huit des douze couches d'argent étudiées : ——— mesures faites sous vide ; - - - - - mesures faites à l'air.

des longueurs d'onde pour les couches d'épaisseur inférieure à 5 mμ. C'est l'inverse qui se produit pour les couches plus épaisses, comme le laissaient prévoir les variations de R, R', T.

La figure 16, relative aux six couches Z_1 à Z_6, montre que les maximums de $2\,\nu\,\varkappa\,d$, pour des mesures faites à l'air, se trouvent encore sensiblement sur une droite. En comparant cette dernière à celle relative aux mesures faites sous vide, on peut noter deux points importants :

a) les coefficients angulaires de ces deux droites sont différents ;

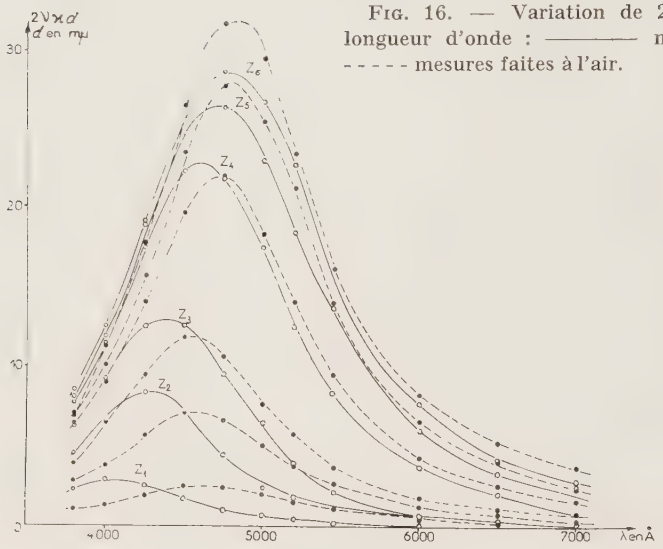


Fig. 16. — Variation de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde : ———— mesures faites sous vide ; - - - - - mesures faites à l'air.

b) tandis que la droite relative aux mesures faites sous vide coupait approximativement l'axe des longueurs d'onde vers 4 000 Å, la droite relative aux mesures faites à l'air le coupe vers 4 500 Å. La différence est donc importante. On retrouve ici un résultat comparable à celui donné par les auteurs ayant utilisé des mesures faites sur des couches étudiées à l'air. Ainsi Grard [7] explique les variations des constantes optiques des couches minces d'argent par la diminution progressive de l'influence d'une longueur d'onde critique $\lambda = 4\,500$ Å quand l'épaisseur croît. Ce fait n'a rien d'étonnant puisque cet auteur s'est servi de constantes optiques déterminées par R. Philip & J. Trompette [22], à partir des mesures effectuées sur des couches minces d'argent, préparées dans notre laboratoire, dans des conditions identiques aux nôtres, mais étudiées à l'air.

On peut encore signaler les travaux de S. Yamaguchi [50] qui, à partir des mesures de T, a trouvé que lorsque l'épaisseur tendait vers 0, la longueur d'onde de résonance tendait vers 4 350 Å $< \lambda <$ 4 700 Å.

Le tableau III donne, pour toutes les couches étudiées à l'air, les variations des grandeurs λ_M, $2\nu\varkappa d$, $2\nu\varkappa/q$, γ définies précédemment. On remarquera, en le comparant au tableau II, outre les déplacements des maximums d'absorption dont il a été question plus haut, que :

a) pour la majeure partie des couches étudiées, les maximums d'absorption sont plus faibles pour des couches étudiées sous vide que pour des couches étudiées à l'air ;

b) le degré d'amortissement des résonateurs relatifs à des couches étudiées à l'air varie très peu avec l'épaisseur de ces couches, surtout si ces dernières sont très minces. Il est nettement différent, pour une même couche, de celui déterminé à l'aide de mesures faites à l'air.

Le phénomène est donc profondément modifié, lorsqu'on passe du vide à l'air.

TABLEAU III. — *Mesures faites à l'air*

N° de la couche	Epaisseur d_m en mμ	λ_M en Å	$2\nu\varkappa d$ (d en mμ)	$\frac{2\nu\varkappa}{q}$	$\Delta\lambda$ en Å	$\gamma = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$
Z_0	0	4 500				
Z_1	0,4	4 550	2,5	6,3	1 300	0,28
Z_2	0,8	4 570	7,2	9,0	1 300	0,28
Z_3	1,2	4 600	12	10	1 250	0,28
Z'_1	1,3	4 670	18	13,9	1 250	0,27
Z'_4	1,6	4 750	22	13,8	1 250	0,26
Z_5	2	4 800	27,5	13,8	1 270	0,26
Z'_6	2,4	4 850	31,7	13,2	1 300	0,27
Z'_2	2,6	4 850	35	13,5	1 350	0,28
Z'_3	3,9	5 400	59	15,1	2 000	0,37
Z'_4	5,2	5 600	66,5	12,8		
Z'_5	6,5					
Z'_6	7,8					

C) PRÉCISION DES MESURES. — Elle est la même que celle relative aux couches étudiées sous vide. Cependant, diverses grandeurs ont changé de valeur ; c'est le cas de l'épaisseur et du taux de remplissage. Ceci explique l'allure peu régulière des courbes donnant les variations de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\, d$. Cette étude comparative des résultats des mesures faites sous le vide et à l'air montre tout l'intérêt qu'il y a d'étudier les couches sous le vide même ayant servi à les préparer. Pour un corps réputé inaltérable comme l'argent, la longueur d'onde propre de résonance se déplace de près de 500 Å. Les auteurs ayant exploité des mesures faites sur des couches étudiées à l'air ont donc commis *une erreur systématique supérieure à* 10 %.

2. **Couches minces d'or** [29]. — Cette étude est relative à douze couches très minces d'or, préparées et étudiées dans des conditions identiques à celles des couches minces d'argent dont il vient d'être question, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour ces deux métaux.

Les six premières couches, d'épaisseurs massiques respectives 0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 ; 2 ; 2,4 mμ, numérotées de Z_1 à Z_6, ont été étudiées à l'aide de sept radiations du spectre visible, dont les longueurs d'onde étaient comprises entre 0,4 et 0,7 μ. Les six autres couches, numérotées Z'_1 à Z'_6, d'épaisseurs massiques 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 mμ, ont été étudiées à l'aide de douze radiations, afin de préciser les phénomènes obtenus avec les six premières couches. La vitesse de projection était de 0,3 mμ/s, le vide de 5.10^{-6} torr. Les couches obtenues présentaient de très jolies couleurs par réflexion et par transmission. Les teintes observées étaient par transmission

Epaisseur en mμ	Coloration
$0 < d < 1{,}5$	Rose violacé
$0 < d < 2{,}5$	Bleu
$d < 3$	Bleu-vert

Comme dans le cas de l'argent, il faut donc s'attendre à l'existence de bandes d'absorption situées dans la partie visible du spectre. Les couleurs indiquent

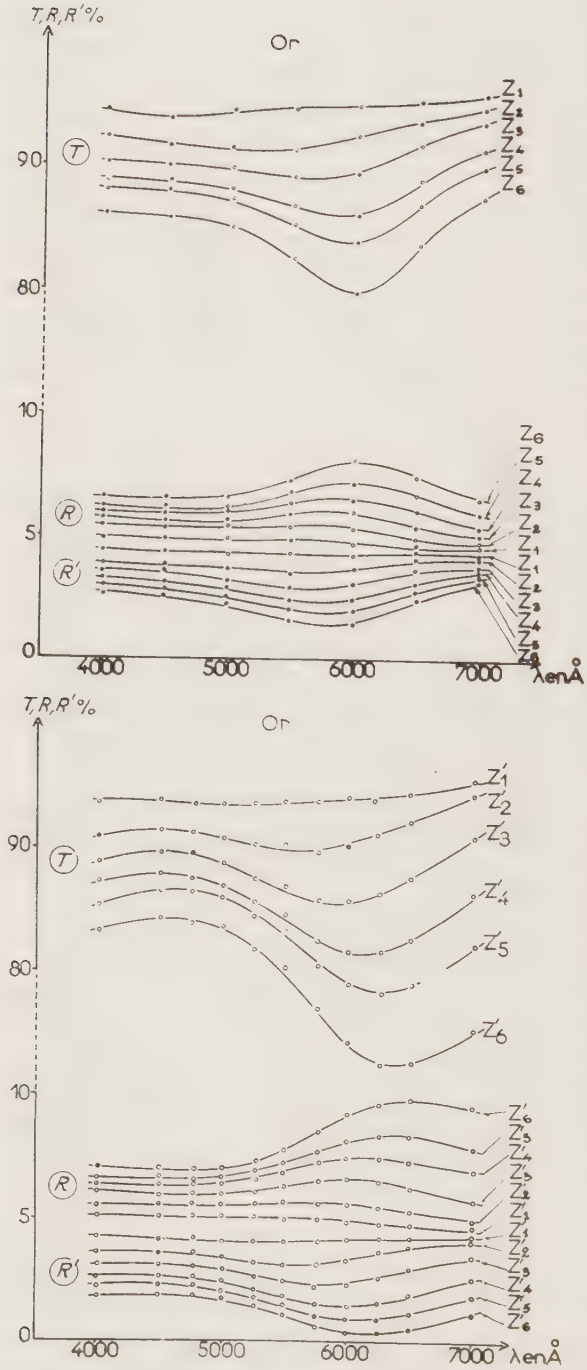


FIG. 17 et 18. — Variations de R, R' et T en fonction de la longueur d'onde pour les douze couches d'or étudiées.

cependant que le maximum d'absorption se déplace rapidement vers l'infrarouge quand l'épaisseur augmente. C'est ce qui explique que nous ayons dû nous limiter à l'étude de couches très minces ($d < 4$ mμ).

L'action de l'air sur les couches minces d'or est pratiquement inexistante. Nous n'exposerons donc que les résultats obtenus à l'aide de mesures faites sous vide, en suivant le même plan que précédemment.

A) VARIATIONS DES FACTEURS DE RÉFLEXION ET DE TRANSMISSION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE. — Les figures 17 et 18 donnent, pour l'ensemble des douze couches étudiées, les variations de R, R', T en fonction de la longueur d'onde. On ne peut manquer d'être frappé par la remarquable régularité de ces courbes et par la grande analogie qu'elles présentent avec celles relatives à l'argent. En effet, on voit que, pour toutes les couches étudiées, T et R' passent par un minimum pour une certaine longueur d'onde, tandis que R passe par un maximum pour cette même longueur d'onde ; cette dernière est d'autant plus grande que la couche est plus épaisse. On remarquera cependant que les courbes ne sont pas entièrement symétriques par rapport à cette longueur d'onde et présentent un palier du côté des courtes longueurs d'onde.

On voit même, sur la figure 17 et pour la couche Z_6, que T présente des oscillations avec un maximum à 4 200 Å. Ces faits seront interprétés plus loin.

B) Etude des facteurs d'absorption. — Les figures 19 et 20 montrent les variations de $A = 1 - T - R$ en fonction de la longueur d'onde pour les douze couches étudiées. Les variations de $A' = 1 - T - R'$ s'en déduisent immédiatement, la relation de Wolter $n_2 A - A' = 0$ étant vérifiée pour toutes les couches. Pour chaque couche le facteur d'absorption passe par un maximum dont la position dans le spectre est fonction de l'épaisseur de la couche. Les courbes obtenues ne sont pas tout à fait analogues à celles de l'argent, à cause de l'absorption notable qui subsiste du côté des faibles longueurs d'onde. Le tableau IV donne les valeurs maximales de A et de A' pour chaque couche.

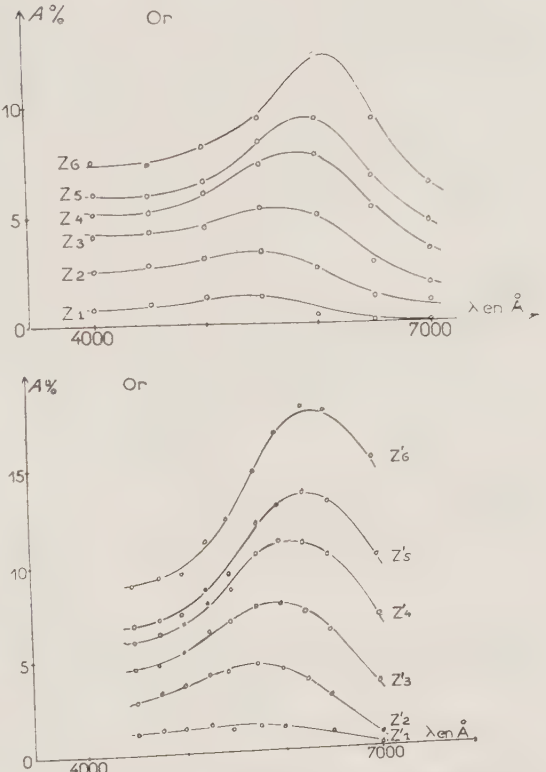


Fig. 19 et 20. — Variation de A en fonction de la longueur d'onde pour les douze couches d'or étudiées.

A épaisseurs égales, on constate donc que les facteurs d'absorption maximums sont beaucoup plus petits dans le cas de l'or que dans le cas de l'argent.

C) Calcul des constantes optiques. — Nous avons calculé, à l'aide des formules de Wolter, les quantités $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\, d$, comme il a déjà été fait pour les couches d'argent. La figure 21 donne les résultats pour six couches sélectionnées parmi les douze étudiées. L'analogie de ces courbes avec les caractéris-

Tableau IV

N° de la couche	Z_1	Z'_1	Z_2	Z'_2	Z_3	Z'_3	Z_4	Z_5	Z_6	Z'_5	Z'_6
Epaisseur d_m en mμ . . .	0,4	0,5	0,8	1	1,2	1,5	1,6	2	2,4	2,5	3
A_M %	1,3	1,4	3,4	4,5	5,4	7,6	7,9	9,3	12,3	13,4	17,9
A'_M %	1,8	2	5,1	6,8	8,2	11,5	11,7	14,2	18,7	20,4	27,2

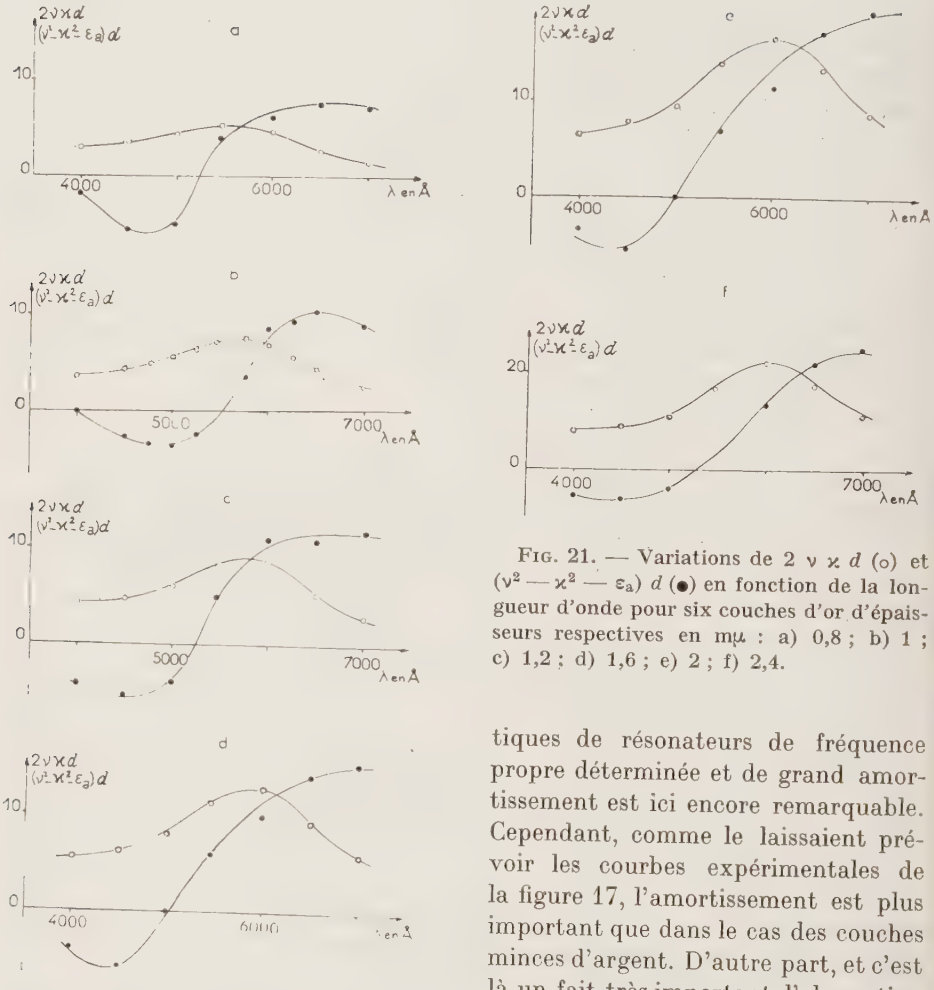


FIG. 21. — Variations de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ (o) et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ (●) en fonction de la longueur d'onde pour six couches d'or d'épaisseurs respectives en mμ : a) 0,8 ; b) 1 ; c) 1,2 ; d) 1,6 ; e) 2 ; f) 2,4.

tiques de résonateurs de fréquence propre déterminée et de grand amortissement est ici encore remarquable. Cependant, comme le laissaient prévoir les courbes expérimentales de la figure 17, l'amortissement est plus important que dans le cas des couches minces d'argent. D'autre part, et c'est là un fait très important, l'absorption garde une valeur notable du côté des faibles longueurs d'onde. Cette absorption, qui est due à la transition électronique entre bandes d et s, n'est donc pas parfaitement isolée du phénomène étudié. Elle sera étudiée en détail dans l'interprétation théorique. Elle explique que nous n'ayons pas pu tracer la courbe donnant les variations de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ pour la couche la plus mince. En effet, pour cette dernière couche, cette courbe a une forme qui laisse penser que l'expression $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ reste constamment positive.

D) PARTICULARITÉS DES COURBES D'ABSORPTION. — Ici encore le fait le plus important est le déplacement des maximums d'absorption avec l'épaisseur des couches.

La famille de courbes de la figure 22, qui donne les variations de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ en fonction de la longueur d'onde, pour onze des douze couches minces étudiées,

permet de constater que :

a) les maximums de $2 \nu \varkappa d$ sont, sauf pour les couches les plus minces, situés sensiblement sur une droite ; pour les couches les plus minces ($d = 0{,}4$ et $0{,}8$ mμ) il est très difficile de déterminer la position du maximum, du fait que l'absorption ne tend pas vers 0 du côté des courtes longueurs d'onde ;

b) le degré d'amortissement des résonateurs augmente régulièrement avec l'épaisseur des couches ;

c) lorsque l'épaisseur de la couche tend vers 0, la longueur d'onde de résonance tend vers une valeur inférieure à 5 500 Å.

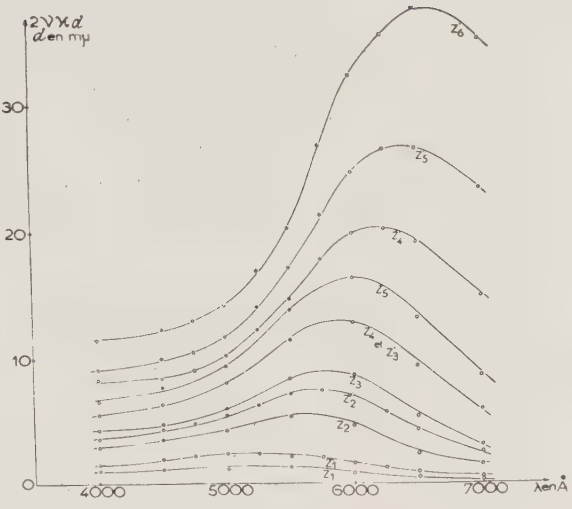


FIG. 22. — Variation de $2 \nu \varkappa d$ avec la longueur d'onde pour onze couches d'or.

Le tableau V donne, pour onze couches, λ_M, $2 \nu \varkappa d$, $2 \nu \varkappa / q$ et γ. La détermination du degré d'amortissement n'a pu être réalisée qu'en supposant que l'absorption tendait vers 0 du côté des faibles longueurs d'onde. Ceci revient à retrancher la valeur de l'absorption due à la transition électronique.

TABLEAU V. — *Mesures faites sous vide (or)*

N° de la couche	Epaisseur d_m en mμ	λ_M en Å	E_M en eV	$2 \nu \varkappa d$ (d en mμ)	$\frac{2 \nu \varkappa}{q}$	$\Delta\lambda$ en Å	$\gamma = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$
Z_0	0	5 500	2,2				
Z_1	0,4	5 500	2,19	1,4	3,5	ind.	
Z_1	0,5	5 550	2,19	2,4	4,8	ind.	
Z_2	0,8	5 620	2,18	5,4	6,7	1 500	0,26
Z_2	1	5 750	2,14	7,5	7,5	1 700	0,29
Z_3	1,2	5 800	2,12	9	7,5	1 750	0,30
Z_3	1,5	5 900	2,08	13	8,7	1 800	0,30
Z_4	1,6	5 900	2,08	16,3	8,10	1 800	0,30
Z_4	2	6 180	1,92	20,2	8,15	2 200	0,35
Z_5	2,5	6 400	1,92	21,7	8,7		
Z_6	3	6 500	1,86	37,5	12,5		

Le phénomène étudié est donc du même type que celui observé sur les couches minces d'argent. Les différences sont les suivantes :

a) les longueurs d'onde de résonance sont plus grandes dans le cas de l'or ;

b) la valeur maximale de l'absorption augmente beaucoup avec l'épaisseur des couches. En effet $2 \nu \varkappa / q$ passe de 3,5 pour $d_m = 0{,}4$ mμ à 12,5 pour $d_m = 3$ mμ. Si l'on songe que le taux de remplissage est beaucoup plus petit pour une couche

de 0,4 mμ que pour une couche de 3 mμ, on voit que le maximum d'absorption a plus que quadruplé. En outre, pour une épaisseur et une longueur d'onde données, cette absorption est un peu plus forte dans le cas de l'argent que dans le cas de l'or ;

c) le degré d'amortissement des résonateurs est à peu près le même dans le cas des couches minces d'or et d'argent ; en tout cas, il varie de la même façon. Par exemple, pour une couche de 1,6 mμ, il est égal à 0,28 dans le cas de l'argent et à 0,30 dans le cas de l'or. Compte tenu de l'imprécision qui règne sur sa détermination, on peut conclure à l'analogie des phénomènes.

E) Précision des mesures. — Le tableau V montre que le phénomène est parfaitement continu, bien que les couches soient issues de deux préparations différentes. Ainsi, les courbes donnant les variations de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde, pour les couches Z'_3 et Z_4, d'épaisseurs à peu près identiques, coïncident à moins de 1 % pour les sept radiations utilisées. L'interprétation des résultats obtenus est compliquée par la transition électronique entre bandes qui élargit les courbes de résonance et rend imprécise la détermination des maximums d'absorption, surtout pour les couches les plus minces. Nos résultats s'accordent malgré tout assez bien avec ceux d'autres auteurs. Grard [8], à partir des résultats de Goos [6] obtenus sur des couches préparées par projection cathodique, a interprété les différences entre les valeurs des constantes optiques des couches minces et celles du métal massif, comme résultant de l'influence d'une fréquence de résonance de 18 000 cm^{-1}, soit une longueur d'onde $\lambda = 5\,500$ Å.

Plus récemment S. Yamaguchi [50] a déterminé, par la même méthode qu'il avait employée pour l'étude des couches minces d'argent, que la longueur d'onde de résonance tend vers une valeur comprise entre 5 100 et 5 500 Å, quand l'épaisseur de la couche tend vers 0.

Parmi les travaux récents effectués sur les solutions colloïdales on peut citer ceux de Hampe [9], qui a opéré sur des colloïdes d'or dans une solution de SiO_2 et qui a mis en évidence des maximums d'absorption au voisinage de 5 500-5 700 Å. C'est à peu près au même résultat qu'arrivent Fragstein & Römer [5].

Tous ces auteurs ont opéré dans l'air. Ils ont eu la chance que l'or, contrairement à l'argent, n'y soit pas altéré.

F) Etude des couches a l'air. — On ne constate, lors de l'entrée d'air sec dans l'enceinte, aucune variation des facteurs de réflexion et de transmission. L'action de l'air sur les couches très minces d'or est inexistante ou, si elle existe, ne peut être mise en évidence avec nos moyens actuels. Ce résultat est en accord avec celui déjà obtenu par R. Philip [20].

En conclusion, l'étude des phénomènes d'absorption sur les couches minces d'or permet de mettre en évidence le même phénomène que celui déjà trouvé sur les couches minces d'argent. Les maximums d'absorption sont simplement déplacés vers les grandes longueurs d'onde. Une étude relative à l'infrarouge serait donc certainement intéressante. Elle a d'ailleurs déjà été entreprise.

3. **Etude des couches minces de cuivre** [16]. — Comme nous le signalions précédemment, les phénomènes d'absorption anormale se produisant dans les couches

minces d'or et d'argent avaient été étudiés en partie, il est vrai à l'air, donc sur des couches altérées, avant nos travaux. Le même phénomène était pressenti pour les couches minces de cuivre, métal qui a la même structure électronique que l'or et l'argent. Il n'avait cependant, à notre connaissance, jamais été mis en évidence expérimentalement. Cela tient en partie au fait que les couches très minces de cuivre sont particulièrement oxydables. Si l'épaisseur des couches étudiées est inférieure à 1,5 mμ, elles deviennent sous l'action de l'air, presque totalement transparentes en quelques heures. Or, c'est pour les couches aussi minces qu'ont lieu les phénomènes les plus intéressants. En effet, les maximums d'absorption se trouvent très vite, quand l'épaisseur des couches augmente, situés dans l'infrarouge, c'est-à-dire dans un domaine spectral où l'absorption classique due aux électrons libres n'est pas négligeable. D'autre part, comme dans le cas de l'or, l'absorption due à la transition électronique n'est pas complètement isolée du domaine spectral intéressant. C'est donc un phénomène beaucoup plus complexe que précédemment que nous allons étudier.

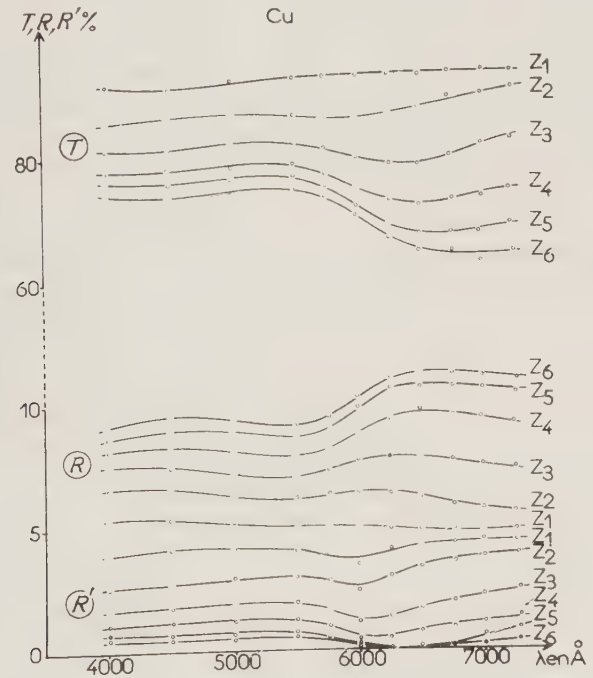


FIG. 23. — Variations de R, R' et T en fonction de la longueur d'onde.

Nos travaux ont porté sur dix-huit couches très minces de cuivre, préparées sous un vide très voisin de 10^{-6} torr. Nous ne donnerons que les résultats relatifs à six couches, numérotées Z_1 à Z_6 et d'épaisseurs massiques respectives : 0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 ; 2 ; 2,4 mμ. La détermination de l'épaisseur massique se faisant à l'air, il est à remarquer qu'elle est ici entachée d'une grosse erreur, du fait que les

dépôts de cuivre sont partiellement oxydés. Elle donne cependant un ordre de grandeur de la masse du métal déposé.

Les couches ont été vaporisées à la vitesse de 0,5 mμ/s et étudiées à l'aide de onze radiations monochromatiques, de longueurs d'onde comprises entre 0,4 et 0,7 μ. Les radiations utilisées ont été plus nombreuses du côté des grandes longueurs d'onde, afin de préciser le phénomène dans la région spectrale intéressante. Les couleurs observées sur les couches minces de cuivre sont nettement moins vives que celles observées sur les couches d'or et d'argent. Seules les couches Z_3, Z_4, Z_5, Z_6 présentaient une teinte verte par transmission.

A) Résultats expérimentaux. — Les courbes de la figure 23, qui donnent les variations des facteurs de réflexion et de transmission en fonction de la longueur d'onde, pour les six couches étudiées, présentent quelques particularités intéressantes. Entre 5 500 et 7 000 Å, on retrouve le comportement optique de l'argent et de l'or, à savoir : pour une couche donnée, R' et T passent par un minimum pour une même longueur d'onde, tandis que R passe par un maximum pour cette même longueur d'onde. Le phénomène est cependant peu marqué pour Z_1 et Z_2. Entre 4 000 et 5 500 Å, les courbes relatives aux couches d'épaisseurs massiques d_m inférieures à 1,2 mμ présentent un palier et celles d'épaisseur massique d_m supérieure à 1,2 mμ passent par un extremum au voisinage de 5 000 Å. Les phénomènes apparaissent donc beaucoup plus complexes que précédemment. On remarquera en outre pour Z_6 que R' passe par un minimum complètement nul au voisinage de $\lambda = 6\,500$ Å.

B) Variations des facteurs d'absorption en fonction de la longueur d'onde. — Les facteurs d'absorption passent par des maximums bien définis pour des longueurs d'onde comprises entre 5 500 et 7 200 Å. La longueur d'onde correspondant au maximum est d'autant plus grande que la couche est plus épaisse. On remarquera cependant que A et A' gardent des valeurs importantes du côté des faibles longueurs d'onde. C'est ainsi que, pour Z_5, A passe par un maximum de 21 % pour $\lambda = 6\,500$ Å, mais il garde la valeur 16 % pour $\lambda = 4\,500$ Å (fig. 24). Le tableau VI donne les valeurs des maximums de A et les valeurs de A correspondant à $\lambda = 4\,000$ Å. Il permet de juger de l'importance du facteur d'absorption du côté des faibles longueurs d'onde. La relation de Wolter étant vérifiée pour toutes les couches, le tableau relatif à A' s'en déduit immédiatement.

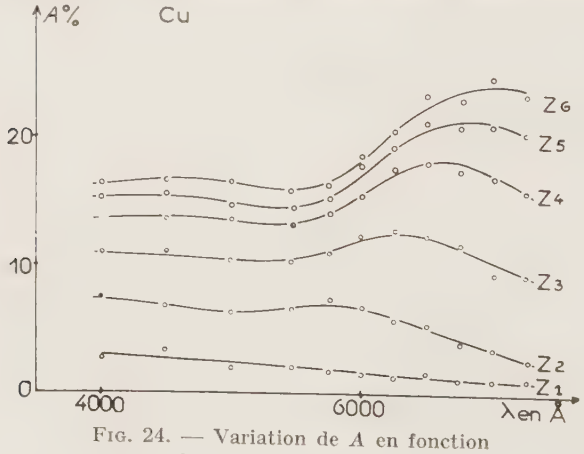


Fig. 24. — Variation de A en fonction de la longueur d'onde.

TABLEAU VI

N° de la couche	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5	Z_6
A_m %		6,6	12	18	21	24
$A_{4\,000\ Å}$ %	2,8	7,4	10,8	13,6	15	16,2

C) CALCUL DES CONSTANTES OPTIQUES. — Nous avons simplement déterminé les variations de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ en fonction de la longueur d'onde pour les six couches étudiées. Entre 5 500 et 7 000 Å, l'analogie avec les courbes relatives à l'argent et à l'or est certaine avec cette différence cependant que les longueurs d'onde de résonance sont plus grandes. Entre 4 000 et 5 500 Å les maximums, très peu marqués, qui apparaissent pour Z_5 et Z_6, sont dus à la transition électronique entre les bandes d et s, qui explique la couleur rouge du cuivre massif. Pour Z_5 et Z_6, ces maximums se produiraient au voisinage de 5 000 Å, alors qu'à l'état massif, le maximum de l'absorption due à la transition s'observe approximativement à $\lambda = 5\,200$ Å.

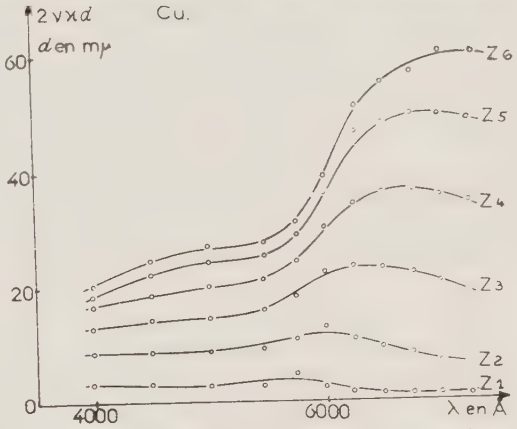


FIG. 25. — Variation de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ en fonction de la longueur d'onde.

Tout ceci complique l'interprétation des phénomènes et la figure 25 montre qu'il est très difficile de déterminer la longueur d'onde de résonance (²) quand l'épaisseur de la couche tend vers 0. Nous situerons cette longueur d'onde entre 5 800 et 6 000 Å.

Le tableau VII donne, pour les six couches étudiées, les valeurs de λ_M, E_M,

TABLEAU VII. — *Cuivre*

N° des couches	Epaisseur d_m en mμ	λ_M en Å	E_M en eV	$2\,\nu\,\varkappa\,d$ (d en mμ)	$\frac{2\,\nu\,\varkappa}{q}$
Z_0	0	5 800 6 000	2,12		
Z_1	0,4	ind.		4	10
Z_2	0,8	6 000	2,05	12	15
Z_3	1,2	6 400	1,92	21,6	18
Z_4	1,6	6 650	1,85	36,4	22,8
Z_5	2	6 800	1,80	50	25
Z_6	2,4	7 100	1,73	60	25

(²) Bien que les expressions $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ n'aient pas été déterminées, nous continuerons à parler de phénomène de résonance dans le cas des couches minces de cuivre, le phénomène étant analogue à celui étudié sur les couches minces d'or et d'argent.

$2\,\nu\,\varkappa\,d$ et $2\,\nu\,\varkappa/q$. Cette dernière donnée n'a qu'une valeur relative à cause de l'imprécision avec laquelle est connue l'épaisseur massique. L'amortissement n'a pu être déterminé à cause de la trop grande dyssymétrie des courbes. On constatera cependant sur la figure 25 que le degré d'amortissement des résonateurs semble augmenter avec l'épaisseur des couches.

La brusque croissance de $2\,\nu\,\varkappa/q$, qui passe de 10 pour Z_1 à 25 pour Z_6, laisse penser à une forte augmentation de l'absorption quand l'épaisseur des couches croît. Cela ne doit pas nous étonner, étant donné que nous sommes dans la région spectrale (grandes longueurs d'onde) où les constantes optiques subissent les plus grandes variations.

D) Précision des mesures. — Les mesures sont un peu moins précises que précédemment, car les phénomènes intéressants se situent très vite aux alentours de 7 000 Å, c'est-à-dire dans la région spectrale où le photomultiplicateur est le moins sensible. Malgré tout, l'erreur commise sur $2\,\nu\,\varkappa\,d$ n'excède pas quelques centièmes.

Nous n'avons pas pu, malheureusement, déterminer les variations de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ avec la longueur d'onde. La courbe correspondante coupe plusieurs fois l'axe des longueurs d'onde, par suite du fait que les deux types d'absorption ne sont pas séparés. Les quantités sous le radical sont trop petites pour qu'on puisse les déterminer avec précision.

E) Etude des couches a l'air. — Les mesures, effectuées sous vide, ont été vérifiées à plusieurs heures d'intervalle, afin de voir si les couches de cuivre ne s'oxydent pas, même sous un vide voisin de 10^{-6} torr. Ces vérifications ne nous ont pas permis de mettre en évidence des variations notables.

Par contre, l'étude à l'air s'est avérée impossible pour les couches les plus minces qui sont devenues transparentes. Pour les couches plus épaisses, la présence simultanée d'une couche d'oxyde et d'une couche de métal, d'épaisseurs respectives inconnues, compliquait singulièrement les phénomènes et aurait nécessité l'emploi de formules plus complexes que celles dont nous nous sommes servi. C'est pour cette raison que l'étude comparative des propriétés optiques entre le vide et l'air n'a pas été faite.

Ainsi, l'étude des variations des constantes optiques des couches très minces de cuivre nous a permis de mettre en évidence des maximums d'absorption situés dans la partie visible du spectre. Le phénomène est cependant dominé par l'absorption due à la transition électronique au voisinage de 5 000 Å. Malgré tout, nos courbes expérimentales montrent qu'il s'agit du même phénomène que celui observé sur les couches minces d'or et d'argent. Le travail expérimental que nous avons effectué constitue donc un ensemble cohérent et complet, puisqu'il est relatif aux trois corps d'une même famille chimique, étudiés dans les mêmes conditions. L'étude comparative que nous avons faite, à partir de mesures effectuées sous le vide même ayant servi à préparer les couches, n'avait jamais été abordée jusqu'ici, à notre connaissance, de façon aussi complète.

II. Etude des propriétés optiques des métaux de transition: fer, nickel, cobalt

L'étude des propriétés optiques des couches minces de fer, nickel, cobalt n'a donné lieu, à notre connaissance, qu'à très peu de publications. Cela tient en partie au fait que ces métaux sont très difficiles à vaporiser et qu'ils sont très oxydables, ce qui rend sans valeur toute étude des couches faite à l'air. Par contre, de nombreux travaux, dont certains très poussés, ont été entrepris sur les propriétés électriques et magnétiques de ces corps pris en couches minces. Il nous a paru intéressant de faire une étude systématique de leurs propriétés optiques afin d'apporter des renseignements susceptibles de compléter ceux déjà fournis par l'étude des propriétés électriques et magnétiques.

Ce travail a été divisé en deux parties. Dans la première nous examinons comment varient les propriétés des couches avec leur épaisseur, pour une, puis pour plusieurs longueurs d'onde. Dans ce cadre une étude comparative des propriétés optiques des couches, sous vide puis à l'air, est entreprise. Elle montre de grandes divergences dans les résultats obtenus.

Dans la deuxième partie nous étudions les propriétés optiques des couches en fonction de la longueur d'onde pour diverses épaisseurs. Nous montrons que ces métaux se caractérisent par leur manque de sélectivité. Les courbes donnant les variations de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde, remarquablement analogues pour les trois métaux, se différencient de celles obtenues pour l'argent, l'or et le cuivre par l'absence totale de fréquence de résonance dans la partie visible du spectre.

Dans tous les cas, les couches ont été soigneusement étudiées sous vide, puis à l'air. L'influence prépondérante des impuretés sur les propriétés électriques et magnétiques de ces corps nous a conduit à ne vaporiser que des *métaux spectroscopiquement purs*.

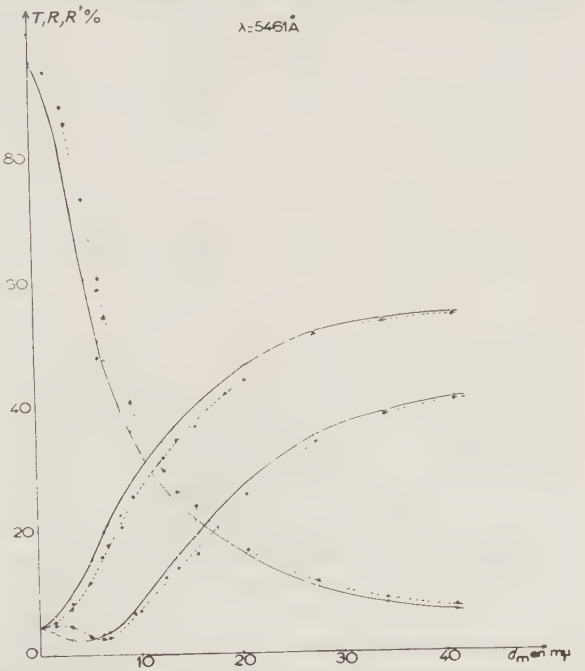


FIG. 26. — Variations de R, R' et T en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de fer : ——— mesures faites sous vide ; - - - - mesures faites à l'air.

1. Variations des propriétés optiques des couches minces de fer, nickel, cobalt en fonction de leur épaisseur. — *1. Fer.* —

a) *Etude sous vide.* — Dans une première série d'expériences, nous avons opéré sur une vingtaine de couches minces, d'épaisseurs comprises entre 1 et 42 mμ, préparées à la vitesse de 2 mμ/s sous un vide de 5.10^{-6} torr et étudiées à l'aide de la radiation de longueur d'onde $\lambda = 5\ 461$ Å. La figure 26 montre les résultats obtenus.

Le facteur de réflexion R tend vers 56 % pour les couches les plus épaisses. Cette valeur est en bon accord avec les déterminations de facteurs de réflexion faites sur des surfaces de ce métal étudiées tout de suite après polissage. Le facteur de réflexion côté support R' tend vers 42 %. D'autres expériences ont montré que ces valeurs dépendaient beaucoup des conditions de projection. Pour les lames épaisses de fer, la formation d'une pellicule superficielle d'oxyde ou une modification de structure due au phénomène d'autodiffusion ne sont pas exclues, si la température du support vient à augmenter en cours de projection sous l'influence du rayonnement thermique émis par le creuset. Ceci montre l'importance de la sphère réflectrice que nous avons utilisée et qui a été décrite précédemment.

Des mesures faites sous vide, à quelques heures d'intervalle, montrent une légère évolution pour les couches d'épaisseur inférieure à 5 mμ. Par exemple, pour la couche la plus mince, T passe de 91,3 % à 89,5 %. Compte tenu des erreurs de mesure cette évolution peut être négligée.

Nous avons pu, sur les trois couches les plus épaisses, pour lesquelles la relation de Wolter n'était pas vérifiée, déterminer l'indice de réfraction ν, l'indice d'extinction $\varkappa$, l'épaisseur optiquement efficace d et le taux de remplissage q à l'aide de la méthode de Malé [13] (tableau VIII).

Tableau VIII. — *Fer*

d_m(mμ)	ν		$\varkappa$		d (mμ)		q	
	vide	air	vide	air	vide	air	vide	air
28	1,60	2	2,8	3,3	34	26,6	0,83	> 1
35	1,60	1,7	2,8	3	36	30,5	0,97	> 1
42	1,60	1,7	2,8	3	41	36	1	> 1

Pour la couche d'épaisseur $d_m = 42$ mμ, les formules (17) et (18) ont donné pour ν et $\varkappa$ les mêmes résultats que la méthode de Malé [13].

L'état massif paraît donc atteint pour des épaisseurs assez faibles. Cela tient certainement au fait que ces couches, préparées à grande vitesse de projection, sont moins lacunaires que les autres [21].

L'indice de réfraction est en accord avec celui déterminé par Meier. Il n'en est pas de même pour l'indice d'extinction. Il ne faut d'ailleurs pas s'attendre à retrouver obligatoirement les constantes du métal massif avec des couches métalliques même très épaisses, comme l'ont signalé P. Rouard & D. Malé [38].

Les courbes de la figure 27, qui donnent les variations de A et de A' en fonction de l'épaisseur, montrent un maximum de l'absorption A, égal à 40 %, pour une épaisseur voisine de 15 mμ. Lorsque l'épaisseur devient très grande A tend vers $1 - R$, c'est-à-dire 45 %.

b) *Etude des couches à l'air* [30]. — L'étude de la corrosion du fer présentant un grand intérêt théorique et pratique, nous nous sommes attaché à suivre cette corrosion sur le métal à l'état divisé, comme c'est le cas lorsqu'il est déposé en couches très minces.

Les couches ont été soumises à une variation de pression de 5.10^{-6} à 10^{-1} torr en quelques heures. On a constaté pendant cette opération une augmentation régulière du facteur de transmission T. Cette variation de T était de l'ordre de 2 % et semblait due à un début d'oxydation.

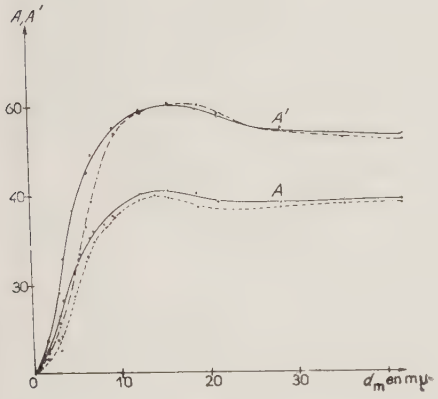


Fig. 27. — Variations de A et A' en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de fer (λ = 5 461 Å) : ———— mesures faites sous vide ; - - - - mesures faites à l'air.

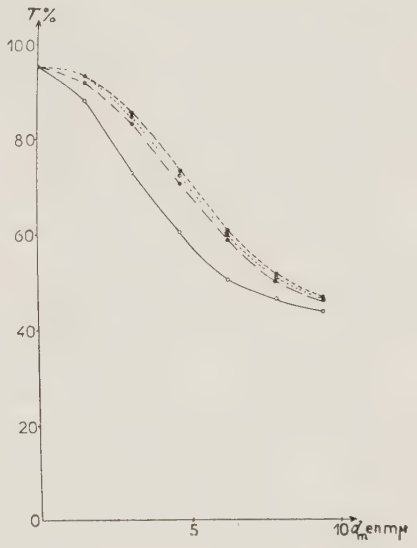


Fig. 28. — Mesures faites : sous vide (————), dans l'air après quelques minutes (— · — · —), après quelques heures (.....), après un jour (- - - -).

Lorsque les couches sont portées à la pression atmosphérique on constate une augmentation importante et rapide de T.

Tableau IX

Epaisseur d_m en mμ	Facteur de transmission T %			
Temps	0	1 mn	5 mn	1 h
1,2	89,4	92,8	92,8	92,8
2,4	80	87,0	87,0	87,0
3,6	70,8	78,0	80,0	80,0
4,8	63,0	68,0	71,4	73,4
6	58,4	60,4	64,4	67
7,2	56	57,0	61,8	62,8

Le tableau IX donne la variation du facteur de transmission en fonction du temps, pour des couches très minces.

On voit que les couches d'épaisseur massique inférieure à 2 mμ sont oxydées immédiatement. Pour les couches d'épaisseur supérieure, on constate encore des variations de T une heure après l'entrée d'air.

L'altération est moins importante sur les couches plus épaisses. Le facteur de réflexion maximum R_M passe de 56 % à 55 %, tandis que R'_M passe de 40,5 % à 40 %. La figure 28 montre que les couches évoluent lentement dans le temps. Ainsi après plusieurs jours, on constate encore des variations de T. Il n'est pas impossible que le phénomène soit compliqué par la formation d'hydroxyde.

On remarquera sur la figure 26 que le minimum relatif à R' s'est déplacé vers les grandes épaisseurs pour des couches ayant subi l'action de l'air. D'autre part, la courbe qui donne les variations de R' en fonction de l'épaisseur présente, pour une couche altérée, des oscillations ; ceci laisse présager, d'après Malé [13], que le coefficient d'absorption $k = \varkappa/\nu$ est plus faible que pour une couche étudiée sous vide. On expliquerait ainsi la formation d'une couche d'oxyde, plus transparente que le métal. La détermination de ν, $\varkappa$ et d pour des couches altérées (tableau VIII) montre d'ailleurs que ces dernières ne sont pas homogènes ($q > 1$). Leur étude nécessiterait l'emploi des formules relatives à deux couches superposées.

Nous allons voir maintenant comment varient les propriétés optiques des couches en fonction de l'épaisseur, pour différentes longueurs d'onde.

A) Couches très minces. — a) *Etude sous vide* [31]. — Nous donnerons tout d'abord les résultats relatifs à six couches, d'épaisseurs massiques comprises entre 1,3 et 7,8 mμ, préparées sous un vide de 5.10^{-6} torr et étudiées à l'aide de sept radiations monochromatiques de longueurs d'onde comprises entre 0,4 et 0,7 μ. Les figures 29 et 30 qui montrent les variations de T et de R en fonction de l'épais-

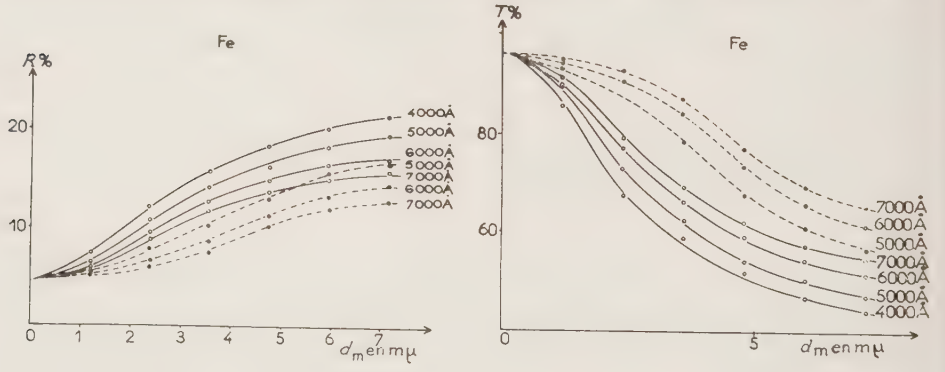


Fig. 29 et 30. — Variations des facteurs de réflexion et de transmission en fonction de l'épaisseur, pour des couches très minces de fer : ———— mesures faites sous vide ; - - - - mesures faites à l'air.

seur ne présentent aucune singularité. Les courbes relatives aux diverses radiations se disposent régulièrement les unes au-dessous des autres. Le facteur de transmission est plus élevé pour les grandes longueurs d'onde. C'est l'inverse qui se produit pour le facteur de réflexion. Nous reviendrons sur ces variations dans le prochain paragraphe.

Les courbes de la figure 31, donnant les variations de R' en fonction de l'épaisseur pour plusieurs longueurs d'onde, présentent quelques particularités intéressantes que nous allons examiner en détail.

b) *Etude particulière du minimum de R'.* — C'est P. Rouard [37] qui, le premier, a mis expérimentalement en évidence, sur les couches minces d'argent, l'existence pour R' d'un minimum pratiquement nul. La figure 32, tracée à partir de nos résultats expérimentaux, montre clairement ce phénomène et le déplacement du minimum avec la longueur d'onde. Il en résulte qu'un faisceau de lumière blanche qui a subi sous l'incidence normale une réflexion dans le support sur le métal, présente des couleurs variées suivant l'épaisseur de ce dernier.

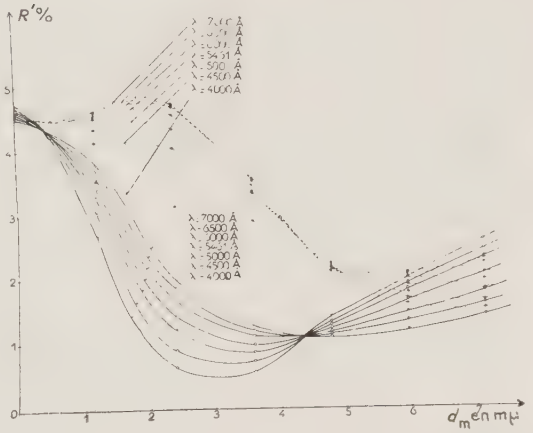


FIG. 31. — Variations de R' en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de fer : ———— mesures faites sous vide ; - - - - mesures faites à l'air.

Les couches minces de fer présentent un phénomène analogue. La figure 31 montre que R' passe par un minimum pour une épaisseur qui varie avec la longueur d'onde utilisée. Ce déplacement des minimums est moins marqué que dans le cas des couches minces d'argent. Le tableau X donne, pour chaque radiation, la position et la valeur du minimum de R'.

TABLEAU X

λ en Å	4 000	4 500	5 000	5 461	6 000	6 500	7 000
d_m en mμ { vide.....	3,3	3,4	3,5	3,8	4,2	4,5	4,8
air	5,6	5,6	6	6,5	6,8	7,6	7,8
R'_m % { vide.....	0,44	0,6	0,8	0,96	1,08	1,10	1,08
air	2	2	1,98	1,84	1,74	1,60	1,5

La valeur du minimum de R' devient donc très petite pour les radiations de faible longueur d'onde. Cette valeur est liée aux conditions de projection. Nous avons observé de gros écarts en faisant varier ces conditions de projection, mais nous n'avons jamais pu obtenir de minimum pratiquement nul pour les radiations du spectre visible.

Mais la figure 31 montre de plus un phénomène extrêmement curieux : pour une épaisseur voisine de 4,5 mμ, toutes les courbes relatives aux différentes radiations se coupent en un même point, avec une précision qui est remarquable. Pour cette épaisseur, le facteur de réflexion R', qui est égal à 1,10 %, est indépendant

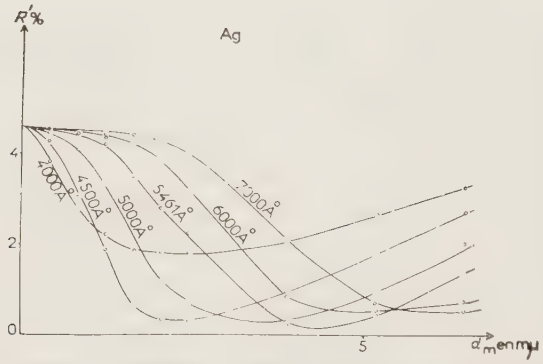


FIG. 32. – Variations de R' en fonction de l'épaisseur pour des couches minces d'argent.

de la longueur d'onde. La lame paraît neutre quand on la regarde côté support.

Signalons que P. Rouard & P. Cotton [39] ont fait une étude systématique du déplacement du minimum de R' en fonction de la longueur d'onde, pour un grand nombre de métaux, notamment l'or, l'argent, le cuivre, le platine, l'aluminium et le fer. Dans le cas de ce dernier ils ont mis en évidence, comme pour l'or, l'argent et le cuivre, que le minimum de R' se produit pour une épaisseur différente suivant la longueur d'onde utilisée.

F. Scandone & L. Ballerini [40] ont montré que l'expression donnant les facteurs de réflexion pour les lames très minces (pour lesquelles le rapport d/λ est nettement inférieur à 1) pouvait être développée en série, en fonction des puissances de d/λ. On obtient une expression de la forme

$$R = R_0 \left[1 + u\,(d/\lambda) + v\,(d/\lambda)^2\right]. \qquad (21)$$

R_0 est le facteur de réflexion du support ; u et v sont des constantes. Cette expression représente l'équation d'une parabole dont le sommet est déplacé par rapport à l'axe des ordonnées. Tout ceci apparaît clairement sur la figure 31 où certaines courbes sont des paraboles à peu près parfaites.

Nous avons retrouvé cette propriété particulière des couches minces de fer sur plusieurs séries de couches préparées dans des conditions différentes.

D'autre part, les couches minces de nickel et de cobalt ont également donné des résultats analogues comme nous le verrons plus loin. Tout ceci fait penser à une propriété particulière de la famille des métaux de transition magnétique.

La précision des mesures a été vérifiée à l'aide du critère des trois circonférences de David : pour toutes les couches et pour toutes les radiations utilisées, les trois circonférences se sont coupées en un même point, avec une précision remarquable. Ceci nous a permis de déterminer les valeurs de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ qui seront discutées plus loin.

c) *Etude des couches à l'air.* — A l'air toutes les couches sont profondément altérées. Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour la radiation $\lambda = 5\,461$ Å. En effet, une couche qui a subi l'action de l'air a son facteur de réflexion inférieur et son facteur de transmission supérieur à celui d'une couche étudiée sous vide, et cela quelle que soit la radiation utilisée pour les mesures.

Le tableau XI montre les variations de T, pour une couche très mince (0,6 mμ), lorsqu'on passe du vide à l'air.

On voit que les couches très minces deviennent presque totalement transparentes pour les grandes longueurs d'onde. Tout laisse penser qu'elles doivent être

TABLEAU XI

λ en Å		4 000	4 500	5 000	5 461	6 000	6 500	7 000
T %	vide ..	85,8	88,3	90,2	90,6	91 4	91,8	91,9
	air	87,1	89,7	93,0	93,7	94,1	94,4	95,1

antiréfléchissantes dans l'infrarouge. Une étude dans ce domaine spectral serait donc très intéressante.

La figure 31 montre encore, quoique avec moins de netteté, que, pour une épaisseur voisine de 4,5 mμ, le facteur de réflexion côté support R' de couches étudiées à l'air est encore indépendant de la longueur d'onde. La valeur de R' correspondante est alors de 2,5 %, c'est-à-dire qu'elle est plus importante que la valeur relative aux mesures faites sous vide.

Cette propriété semble donc être caractéristique du métal massif. Le tableau X montre en outre que la disposition des courbes relatives à R' est profondément modifiée, notamment en ce qui concerne le déplacement du minimum. Par exemple pour $\lambda = 4\,000$ Å le minimum de R', qui se produisait pour une épaisseur de 3,3 mμ sous vide, se produit à l'air pour 5,6 mμ. Les courbes présentent toujours des oscillations pour toutes les radiations.

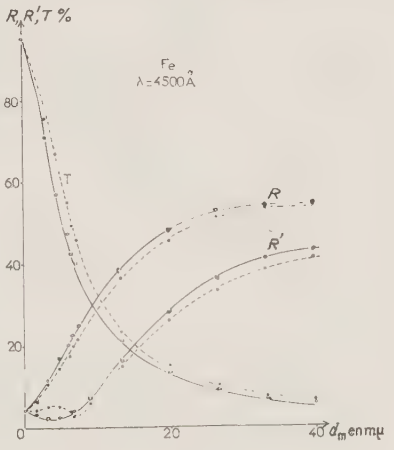


FIG. 33. — Variations de R, R' et T en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de fer : ———— mesures faites sous vide ; - - - - - mesures faites à l'air.

B) CAS DES COUCHES PLUS ÉPAISSES. — La disposition des courbes relatives aux couches les plus minces se retrouve lorsque l'épaisseur augmente. La figure 33 qui donne les variations de R, R', T en fonction de l'épaisseur, pour la radiation $\lambda = 4\,500$ Å, est tout à fait comparable à la figure 26. Pour une couche de 39 mμ, les facteurs de réflexion R et R' paraissent avoir atteint leur valeur maximale qui est, pour diverses longueurs d'onde,

λ en Å	R_M %	R'_M %
4 500	56,0	42,4
5 461	55,0	40,2
6 500	54,0	38,4

L'action de l'air est identique à celle que nous avons mise en évidence précédemment. Nous terminerons en signalant que les dépôts de fer sont très adhérents au support.

2. Cobalt. — Nous donnons dans ce paragraphe simplement les résultats relatifs aux couches très minces de cobalt, les seuls intéressants pour la suite de cette étude.

a) *Etude sous vide.* — Les figures 34 à 36 donnent les variations de R, T, R', en fonction de l'épaisseur pour diverses couches de cobalt, étudiées à l'aide de sept radiations. Ces couches ont été préparées à la vitesse de 0,5 mμ/s, sous un vide de 5.10^{-6} torr. Ces courbes sont tout à fait analogues à celles relatives au fer.

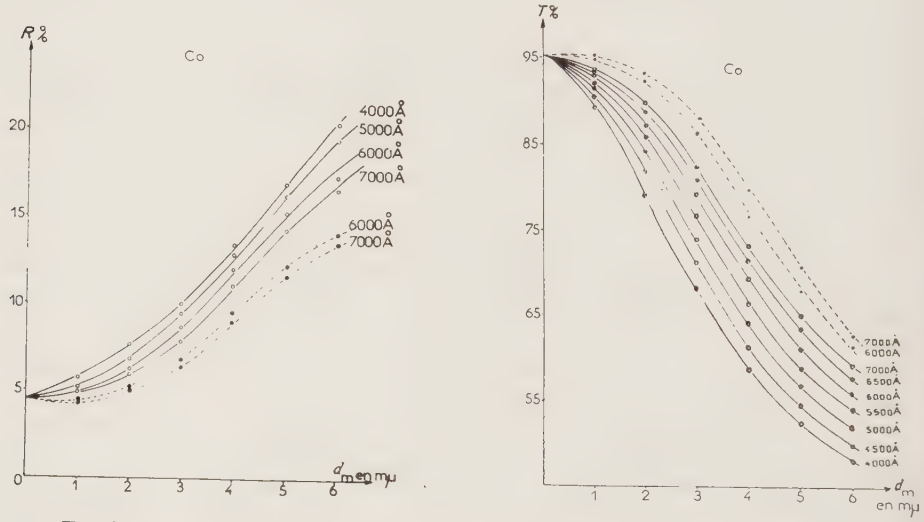


Fig. 34 et 35. — Variations des facteurs de réflexion et de transmission en fonction de l'épaisseur, pour des couches très minces de cobalt : ———— mesures faites sous vide ; - - - - - mesures faites à l'air.

La figure 36 montre, que, pour une épaisseur un peu supérieure à 6,5 mμ, le facteur de réflexion côté support R', qui vaut 2,5 %, est encore approximativement indépendant de la longueur d'onde. La valeur du minimum de R' est d'autant plus faible que la longueur d'onde employée pour les mesures est plus petite. Le tableau XII permet de suivre le déplacement du minimum.

Tableau XII

λ en Å	4 000	4 500	5 000	5 461	6 000	6 500	7 000
d_m en mμ	3,2	3,3	3,5	3,8	4,2	4,7	5,5
R'_m %	1,16	1,56	1,84	2,1	2,24	2,34	2,44

On peut remarquer sur la figure 36 que les courbes sont encore des paraboles. On ne peut pas établir un parallèle entre les épaisseurs pour lesquelles R' est indépendant de la longueur d'onde, pour le fer et pour le cobalt, à cause de l'incertitude

avec laquelle est connue cette épaisseur. On peut cependant conclure à une identité des phénomènes. Les minimums de R' sont toutefois plus élevés que pour le fer. Nous avons d'ailleurs déjà indiqué qu'ils sont fonctions de la vitesse de projection.

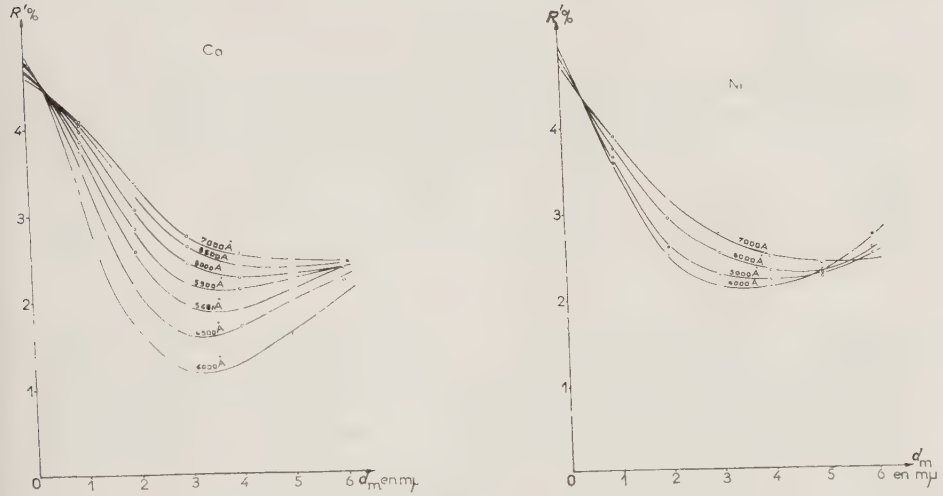


FIG. 36 et 37. — Variations de R' en fonction de l'épaisseur, pour des couches minces de cobalt et de nickel.

b) *Etude à l'air.* — Les couches sont profondément altérées lors de l'entrée de l'air dans l'enceinte. On assiste encore à une diminution de R et une augmentation de T, quelle que soit la radiation considérée.

Pour la couche la plus mince, $d = 1$ mμ, on observe pour T les valeurs indiquées au tableau XIII, c'est-à-dire que la couche devient presque totalement transpa-

TABLEAU XIII

λ en Å		4 000	4 500	5 000	5 461	6 000	6 500	7 000
T %	vide	89	90,5	91,8	92,0	93	93,4	93,7
	air.....	94,7	94,9	95,1	95,2	95,4	95,4	95,5

rente pour les grandes longueurs d'onde et vraisemblablement antiréfléchissante dans l'infrarouge. Nous n'avons pas, sur la figure 36, représenté les courbes correspondant aux mesures faites à l'air, qui sont identiques à celles relatives au fer.

3. Nickel. — Notre étude a porté sur des couches très minces de nickel, préparées et étudiées dans les mêmes conditions que les couches de fer et de cobalt dont il a été question précédemment. Les courbes qui donnent les variations de R et de T en fonction de l'épaisseur, pour les diverses radiations, sont rigoureusement identiques à celles des figures 29, 30, 34 et 35. Nous n'avons représenté que les variations de R' (fig. 37) qui permettent de compléter l'analogie déjà trouvée pour

le fer et le cobalt. En effet, pour une épaisseur comprise entre 5 et 6 mμ, R' devient pratiquement indépendant de la longueur d'onde et égal à 2,5 %. Le tableau XIV permet de suivre le déplacement du minimum.

Tableau XIV

λ en Å	4 000	4 500	5 000	5 461	6 000	6 500	7 000
d_m en mμ	3,6	3,8	4,1	4,3	4,66	5	5,8
R'_m %	2,1	2,1	2,2	2,2	2,24	2,30	2,36

L'action de l'air sur les couches minces de nickel se traduit encore par une augmentation de T et une diminution de R. Le facteur de réflexion côté support est beaucoup moins altéré que dans le cas du fer et du cobalt. Il ne présente plus d'oscillations. R' mesuré à l'air est simplement toujours supérieur à R' mesuré sous vide. Le déplacement du minimum est aussi moins marqué. Pour $\lambda = 5\,461$ Å, le minimum de R', qui avait lieu pour $d = 4{,}3$ mμ, a lieu à l'air pour $d = 4{,}5$ mμ. Les couches minces de nickel sont donc moins altérées que celles de fer et de cobalt. *Ceci n'est pas étonnant car nous savons que le nickel est nettement moins oxydable que ces deux derniers métaux.*

Ainsi l'étude des propriétés optiques du fer, du nickel et du cobalt permet de mettre en évidence une identité presque parfaite entre les propriétés de ces métaux. Cette identité se retrouve quelle que soit l'épaisseur des couches ; en effet, la valeur classique du facteur de réflexion maximum du nickel est de 56 % pour $\lambda = 5\,780$ Å. Nous avions trouvé $R = 56$ % pour $\lambda = 5\,461$ Å dans le cas des couches de fer. Ces faits ne doivent pas nous étonner, car ces trois métaux ont même configuration électronique et l'on sait que c'est cette dernière qui conditionne les propriétés de la matière. Il est bon cependant de signaler que les procédés optiques permettent de retrouver ces analogies avec une remarquable précision.

Nous allons maintenant étudier les variations des propriétés optiques des couches minces de fer, de nickel et de cobalt en fonction de la longueur d'onde, pour différentes épaisseurs. Cette étude complétera ainsi celle déjà effectuée dans le cas de l'or, de l'argent et du cuivre.

2. **Variations des propriétés optiques des couches minces de fer, nickel et cobalt en fonction de la longueur d'onde** [32]. — *1. Fer.* — La figure 38 donne les variations de T, R, R', A et A' pour six couches d'épaisseurs massiques respectives (en mμ) : Z_1, $d_m = 0{,}6$; Z_2, $d_m = 1{,}2$; Z_3, $d_m = 1{,}8$; Z_4, $d_m = 2{,}4$; Z_5, $d_m = 3$; Z_6, $d_m = 3{,}6$.

On est frappé par le manque de sélectivité des phénomènes. En effet, pour $d_m = 1{,}8$ mμ par exemple, on observe :

	$\lambda = 4\,000$ Å	$\lambda = 7\,000$ Å
T %	81,2	88,7
R %	8,3	6,1
R' %	1,7	3
A %	13	5,3
A' %	17	8

Ces variations sont en outre pratiquement linéaires. On constate notamment que les facteurs d'absorption augmentent dans l'ultraviolet.

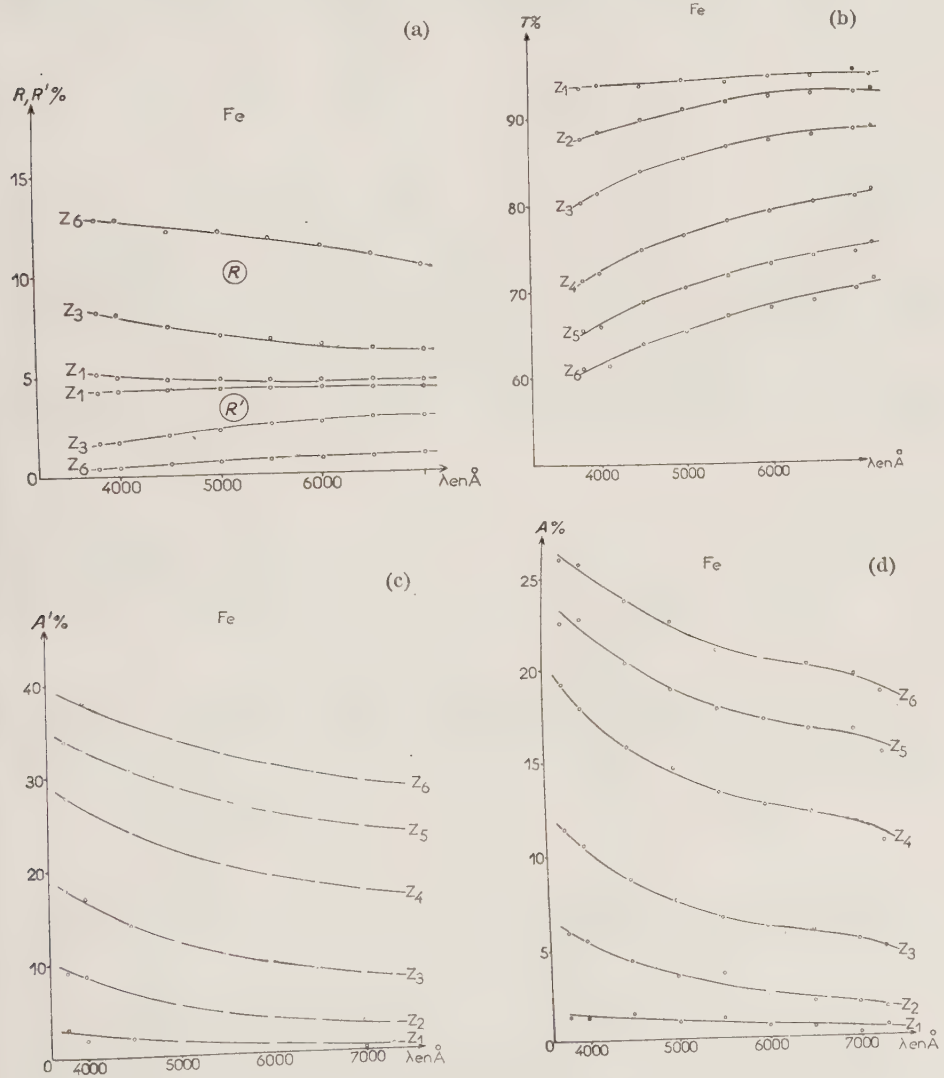


FIG. 38. — Variations de R, R', T, A et A' en fonction de la longueur d'onde pour des couches très minces de fer.

2. Cobalt. — La figure 39 est relative à six couches d'épaisseurs massiques 1, 2, 3, 4, 5, 6 mμ, numérotées Z_1 à Z_6. On constate encore que T augmente et R diminue avec la longueur d'onde. Par exemple, pour $d_m = 2$ mμ,

	$\lambda = 4\,000$ Å	$\lambda = 7\,000$ Å
T %	79	90
R %	7,7	6

Les variations sont donc du même ordre de grandeur que pour le fer. En outre, les variations de R et de T en fonction de la longueur d'onde sont aussi quasi linéaires.

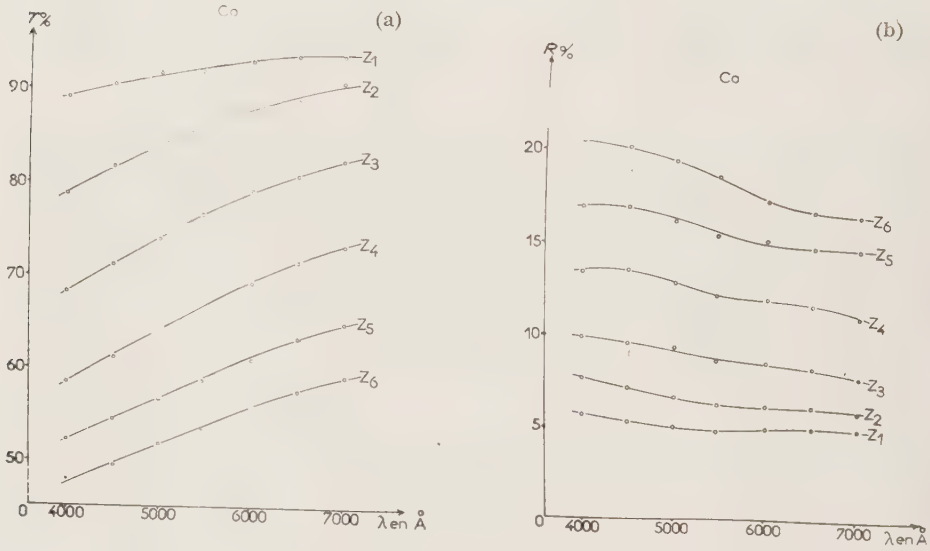


Fig. 39. — Variations de R et T en fonction de la longueur d'onde pour six couches très minces de cobalt.

3. Nickel. — La figure 40, relative à cinq couches d'épaisseurs 1, 2, 3, 4, 5 mμ, met en évidence les mêmes phénomènes que pour le fer et le cobalt. Donnons simplement, pour $d_m = 2$ mμ,

	$\lambda = 4\,000$ Å	$\lambda = 7\,000$ Å
T %	84	88
R %	8,1	6,5

Le nickel, pris en couches très minces, apparaît donc comme le *moins sélectif* des métaux de transition magnétiques.

4. Calcul des constantes optiques. — Nous avons déterminé les variations de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde à l'aide des formules de Wolter et nous avons vérifié les résultats obtenus et la précision des mesures à l'aide de la méthode des trois circonférences de David. Les résultats ont coïncidé de façon rigoureuse.

L'absence de maximum de $2\nu\varkappa d$, dans la partie visible du spectre,

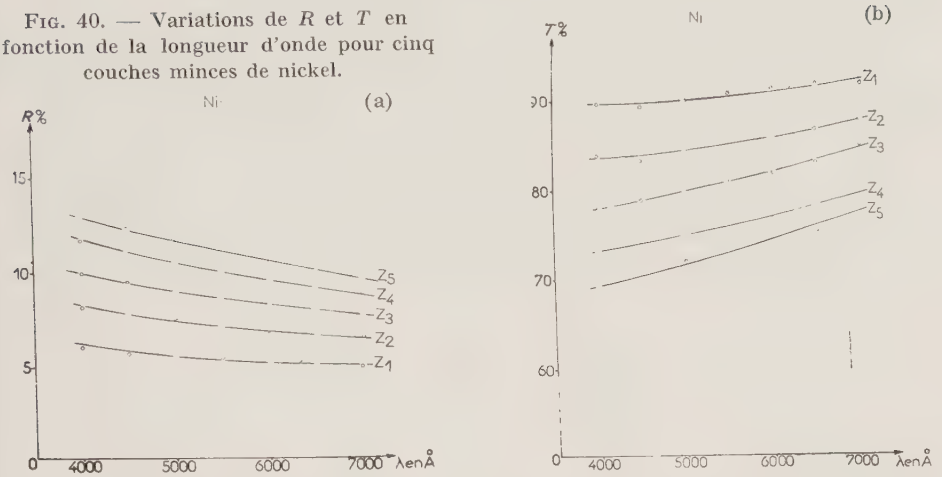


FIG. 40. — Variations de R et T en fonction de la longueur d'onde pour cinq couches minces de nickel.

a rendu inutile la détermination de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\, d$.

La figure 41, relative aux trois corps étudiés, montre une absorption notable et variant linéairement avec la longueur d'onde, dans la partie visible du spectre. Pour les couches les plus minces l'absorption est pratiquement constante, tandis que pour les plus épaisses l'absorption croît dans l'infrarouge. Le tableau XV donne les variations de $2\,\nu\,\varkappa\, d$ et de $2\,\nu\,\varkappa/q$ pour les couches de fer, nickel et cobalt, et pour $\lambda = 5\,461$ Å.

TABLEAU XV

N° des couches	Epaisseur d_m en mμ	$2\,\nu\varkappa d$	$\frac{2\,\nu\varkappa}{q}$
	Fer		
Z_1	0,6	1,6	2,7
Z_2	1,2	5,2	4,3
Z_3	1,8	12,4	6,9
Z_4	2,4	22,4	9,3
Z_5	3	32	10,3
Z_6	3,6	40	11,1
	Nickel		
Z_1	1	4,8	4,8
Z_2	2	12	6
Z_3	3	18,6	6,2
Z_4	4	24,6	6,1
Z_5	5	29,5	5,9
	Cobalt		
Z_1	1	3,4	3,4
Z_2	2	10,4	50,2
Z_3	3	22	7,33
Z_4	4	38	9,5
Z_5	5	56	11,2
Z_6	6	73	12,2

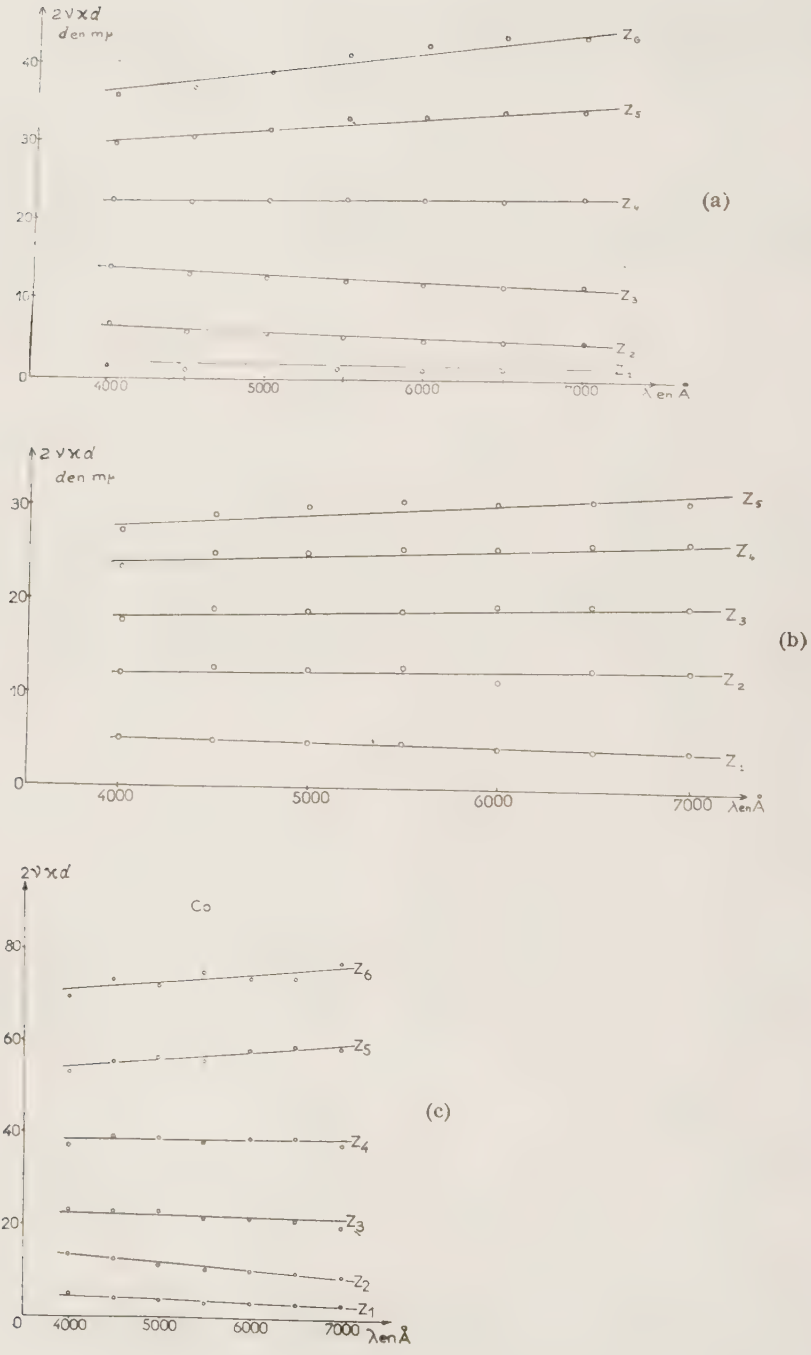


FIG. 41. — Variations de $2\nu x d$ en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces : a) de fer ; b) de nickel ; c) de cobalt.

Ce tableau montre que l'absorption croît avec l'épaisseur des couches. Cette absorption est très importante si on la compare à celles présentées par l'argent, l'or et le cuivre.

Pour une épaisseur donnée et pour les métaux pris en couches minces, l'absorption croît dans le sens Ni, Fe, Co. Ceci est en accord avec ce que l'on trouve pour les métaux massifs.

Les dispositions relatives des courbes se conservent lorsque l'épaisseur augmente. Nous avons effectué des déterminations de constantes optiques sur une couche de fer d'épaisseur $d = 39$ mμ, à l'aide de la méthode de Malé [13]. Les résultats sont les suivants :

λ en Å	ν	$\varkappa$	$2\nu\varkappa$
4 500	1,2	2,4	5,8
5 461	1,6	2,9	9,2
6 500	1,7	3,1	10,6

Pour le nickel et le cobalt, il faut s'attendre à des résultats analogues. Cette forte absorption ne peut être attribuée, même dans l'infrarouge, à une absorption due aux électrons libres. Seitz [43] l'attribue au fait que, pour ces métaux, les bandes non remplies s-p, d-s se recouvrent partiellement. Ainsi les métaux de transition magnétique se caractérisent par l'absence de fréquence de résonance dans la partie visible du spectre. Les courbes qui donnent les variations de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde, remarquablement identiques pour les trois corps étudiés, sont tout à fait différentes des courbes correspondantes relatives à l'argent, à l'or et au cuivre.

Remarque. — Les propriétés que nous venons d'indiquer paraissent caractéristiques des métaux de transition. En effet, Grard [8] a mis en évidence l'absence de fréquence de résonance dans la partie visible du spectre sur les couches de palladium.

D'autre part, si l'on examine les constantes du platine, pris à l'état massif, données par les « Critical Tables »,

λ en Å	4 660	5 890	6 650
$2\nu\varkappa$	12,2	18,1	22,6

on constate aussi une absorption qui croît fortement dans l'infrarouge, tout à fait comparable à celle du fer, du nickel et du cobalt.

QUATRIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION THÉORIQUE

I. Généralités

Toute interprétation théorique des phénomènes observés exige à priori la connaissance des constantes optiques du métal massif. Nous allons donc examiner tout d'abord les particularités que présentent les variations de ces constantes

avec la longueur d'onde, en remarquant toutefois qu'elles ne sont pas connues avec une grande précision. Ceci est dû en grande partie au fait que leur détermination a été faite par des méthodes polarimétriques, qui ont l'inconvénient d'être plus sensibles que les méthodes photométriques aux erreurs dues à la couche superficielle altérée des métaux. Malheureusement, on sait que les métaux polis présentent souvent à leur surface des couches polycristallines parfois altérées.

Il ne faut donc pas s'étonner que les valeurs des constantes optiques varient avec le temps. Ainsi Drude [4] donnait la valeur $\nu = 0{,}18$ pour l'indice de réfraction de l'argent et pour la longueur d'onde $\lambda = 5\,800$ Å tandis que Schulz [42] a récemment trouvé la valeur $\nu = 0{,}06$.

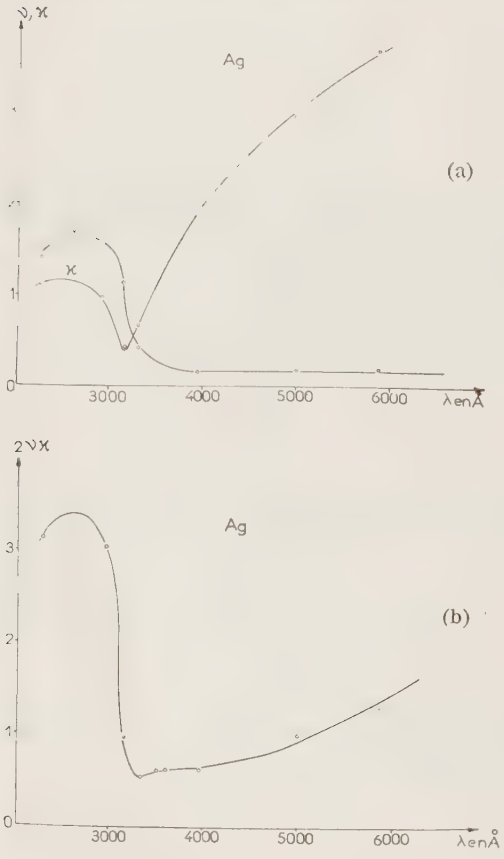


FIG. 42. — Variations des constantes de l'argent massif (Critical Tables).

Il est d'autre part difficile, dans l'état actuel des choses, d'obtenir les constantes du métal massif en utilisant des couches minces, comme l'ont signalé P. Rouard & D. Malé [38].

Nous avons donc utilisé les constantes optiques données par divers auteurs, en comparant les résultats obtenus lorsque les valeurs de ces constantes étaient différentes d'un auteur à l'autre. Nous nous sommes aperçu que, dans la plupart des cas, ce n'est pas la valeur absolue des constantes qui présente de l'intérêt, mais plutôt les variations de ces constantes avec la longueur d'onde. Ce sont ces variations que nous allons examiner en détail pour l'argent, l'or et le cuivre, dont les configurations électroniques sont : Cu, $3\,d^{10}\,4\,s^1$; Ag, $4\,d^{10}\,5\,s^1$; Au, $5\,d^{10}\,6\,s^1$.

1. **Variations des constantes optiques de l'argent massif** (fig. 42). — Le maximum de $2\,\nu\,\varkappa$, observé dans l'ultraviolet à 2 600 Å, est dû à la transition électronique entre bandes d et p ; l'absorption diminue ensuite jusqu'aux environs de 3 200 Å où se trouve le « trou » de l'argent.

Entre 3 200 Å et 7 000 Å, le produit $\nu\,\varkappa$ varie peu. Sa valeur, quoique faible, est nettement supérieure à celle des métaux alcalins de même constitution électronique. Ceci est dû au fait que les électrons sont plus libres dans les alcalins que dans les métaux nobles.

A partir de 7 000 Å, $\nu\varkappa$ augmente rapidement du fait de l'absorption due aux électrons libres, absorption bien expliquée par la théorie de Drude.

Pour l'argent en couches minces, nous avons mis en évidence expérimentalement des maximums d'absorption anormale qui se produisent pour des longueurs d'onde allant de $\lambda_0 = 4\,000$ Å jusque dans l'infrarouge. Donc, pour les couches les plus minces d'argent, les maximums anormaux de $2\,\nu\varkappa$ se produisent dans une région du spectre où l'influence de la transition électronique et de l'absorption classique due aux électrons libres se font normalement peu sentir. Il en résulte que c'est pour l'argent que l'interprétation théorique des phénomènes observés présentera le moins de difficultés.

2. **Variations des constantes optiques de l'or massif** (fig. 43). — Le maximum de $2\,\nu\varkappa$ à 3 800 Å résulte de la transition électronique entre bandes d et s. Cette dernière a été étudiée en détail par Joos & Klopfer [11]. Ces auteurs ont fait notamment remarquer que, dans cette région, on observait les deux transitions : $5\,d^{10}\,6\,s^1 - 5\,d^{10}\,6\,p^1$, $5\,d^{10}\,6\,s^1 - 5\,d^9\,6\,s^2$. Leur influence s'étend jusqu'à 6 000 Å, comme le montre la courbe en pointillé de la figure 43b.

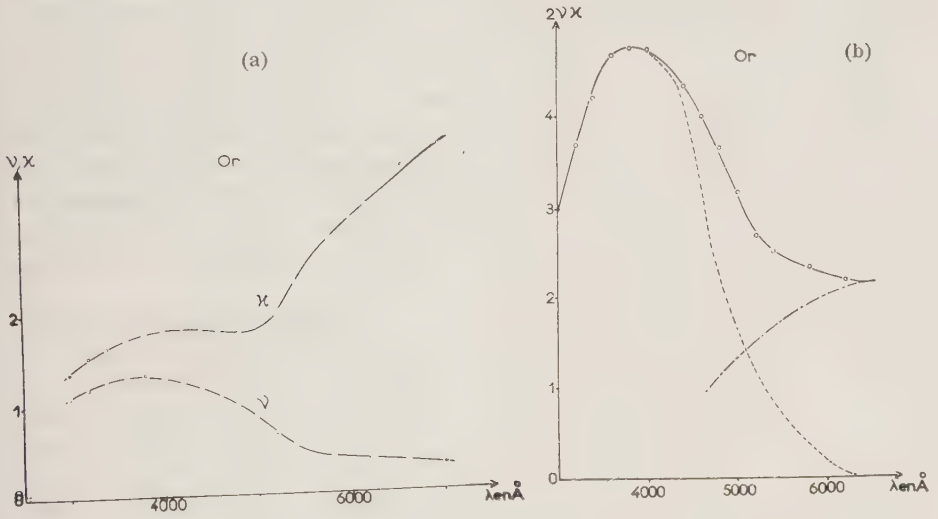


Fig. 43. — Variations des constantes de l'or massif (Joos & Klopfer). b) Absorption totale (————) ; absorption due à la transition (- - - - -) ; différence de ces deux absorptions (— · — · — · —).

Lorsque l'or est pris en couches minces, les maximums d'absorption se manifestent à partir de $\lambda_0 = 5\,500$ Å et se déplacent ensuite vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur augmente. Ils se produisent donc dans une région spectrale où la transition électronique a encore une forte influence. Ce fait, comme nous l'avons vu précédemment, apparaît clairement sur nos courbes expérimentales (fig. 22). On conçoit que l'interprétation théorique des phénomènes observés soit plus délicate dans le cas de l'or que dans celui de l'argent.

3. **Variations des constantes optiques du cuivre massif** (fig. 44). — C'est pour ce métal que les constantes optiques données par divers auteurs présentent le plus de différences. Cela est vraisemblablement dû au fait qu'il est très altérable à l'air.

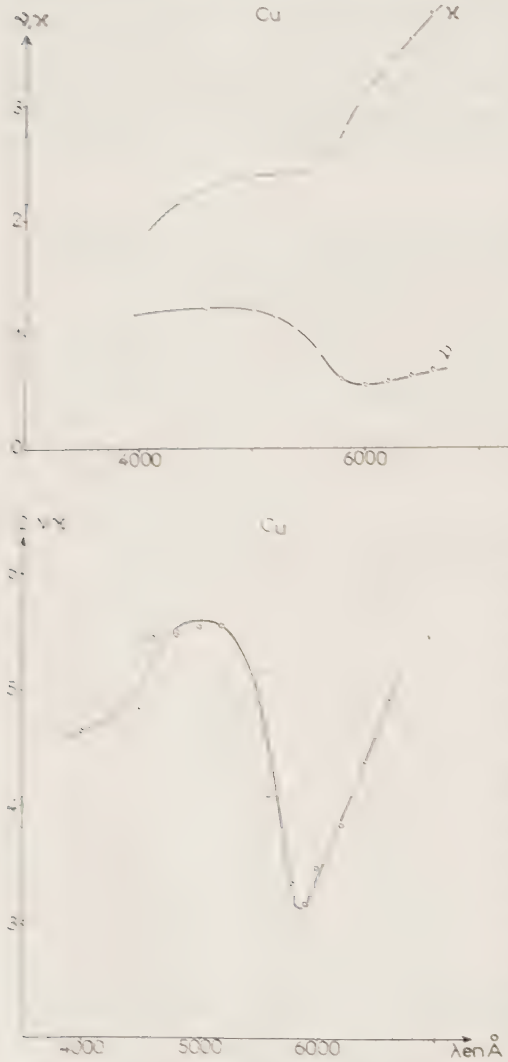


Fig. 44. — Variations des constantes du cuivre massif (Critical Tables).

La figure 44 montre que $2\nu x$ passe par un maximum au voisinage de 5 200 Å. Ce maximum est dû à la transition électronique entre les bandes d et s. Cette forte bande d'absorption, qui explique la couleur rouge du cuivre massif, étend son influence bien au delà de 6 000 Å, c'est-à-dire dans la région où nous avons observé les maximums d'absorption anormale. En outre, à partir de 7 000 Å, l'absorption classique due aux électrons libres ne peut plus être négligée.

Il ne faudra donc pas s'attendre, dans le cas du cuivre, à des résultats théoriques en accord avec l'expérience si l'on ne détermine pas, au moins grossièrement, la part qui est due à chaque type d'absorption.

4. **Comparaison entre les métaux, argent, or, cuivre.** — Comme les métaux alcalins, ces éléments sont monovalents et typiquement métalliques. Leurs cristaux appartiennent au système cubique à faces centrées. La zone de Brillouin peut contenir au maximum un électron par atome. Il n'y a donc pas assez d'électrons pour remplir la zone. Ceci explique que ces métaux soient bons conducteurs et que les électrons qu'ils contiennent soient relativement libres.

Les ions de ces métaux sont en outre relativement plus gros que ceux des métaux alcalins ; ils occupent une grande proportion du volume atomique. D'après Raynor [35] l'image physique de ces trois métaux est celle de puissants ions sphériques tenus ensemble par l'attraction électrostatique et les électrons de valence. Cette image nous sera très utile par la suite.

Les structures électroniques extérieures des *atomes libres* de cuivre, d'or et d'argent sont identiques. Cependant, dans les réactions chimiques, l'or peut être univalent ou trivalent, le cuivre univalent ou divalent, tandis que l'argent est toujours uniquement univalent. Les électrons d du cuivre et de l'or apparaissent donc moins liés que ceux de l'argent. De nombreuses mesures d'absorption faites dans l'ultraviolet montrent que ceci est vrai pour *l'état métallique.*

La plus petite fermeté de liaison des électrons d de l'or et du cuivre, par rapport à l'argent, explique que les débuts d'absorption dus aux transitions électroniques soient situés dans l'ultraviolet pour l'argent, alors qu'ils sont repoussés dans le visible pour le cuivre et l'or. Les schémas d'énergie montrent d'ailleurs que pour l'argent, la bande 4d est étroite et n'interfère pas avec la bande 5s (bande de conductivité), alors que pour le cuivre et l'or la bande d recouvre la bande des électrons de conductivité. Par contre, pour les trois métaux, les bandes p supérieures, correspondant aux niveaux excités, sont totalement vides. Les maximums d'absorption correspondant à des transitions entre niveau normal et niveaux excités se trouvent de ce fait dans l'ultraviolet lointain et n'interfèrent pratiquement pas avec les phénomènes étudiés.

Ces diagrammes énergétiques sont d'un grand intérêt. Cependant, certains ne sont pas connus avec sûreté. Ainsi le diagramme énergétique de l'or a été établi d'après les mesures de Goos [6] effectuées en 1937. Les résultats d'autre part diffèrent considérablement d'un auteur à l'autre. Ce n'est que lorsqu'on aura déterminé les constantes optiques des métaux sur des cristaux monomoléculaires que les résultats pourront être exploités avec sûreté.

Nous retiendrons malgré tout que les électrons sont liés de façon croissante dans le sens Cu-Au-Ag.

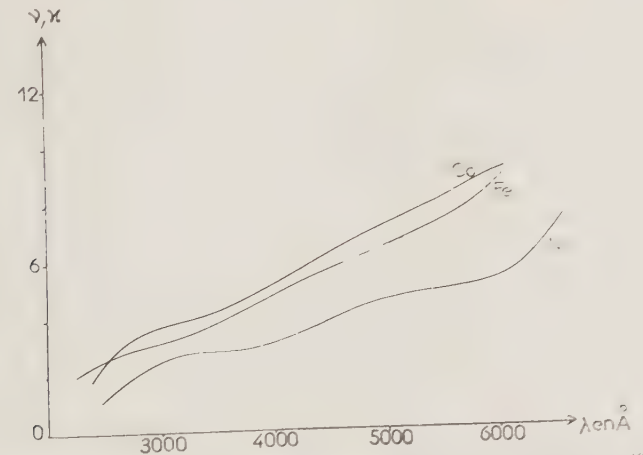


FIG. 45. — Variations des constantes des métaux de transition (Seitz).

5. **Métaux de transition** (fig. 45). — La configuration électronique de ces trois métaux est :

Fe $3\,s^2\,p^6\,d^6\;\;4\,s^2$, Co $3\,s^2\,p^6\,d^7\;\;4\,s^2$, Ni $3\,s^2\,p^6\,d^8\;\;4\,s^2$.

On voit, sur la figure 45, que l'absorption est croissante dans le sens Ni-Fe-Co. Tous ces métaux absorbent fortement dans le visible et l'infrarouge proche. Ceci est dû au fait qu'il y a recouvrement de bandes, au moins partiel. Nous avons montré expérimentalement que cette absorption se retrouve avec les métaux pris en couches minces.

II. Interprétation théorique des résultats expérimentaux

Nous avons vu précédemment que les constantes optiques d'un métal traduisent en définitive le comportement des électrons de ce métal sous l'action d'une onde électromagnétique. Il semble donc que si les constantes optiques des couches minces sont différentes de celle du métal massif correspondant et varient avec l'épaisseur de la couche, c'est que les propriétés du réseau cristallin sont différentes pour le métal massif et pour le métal pris sous différentes épaisseurs. Cependant les méthodes utilisant la diffraction électronique permettent, quelle que soit l'épaisseur des couches, de retrouver sur ces dernières les paramètres caractéristiques du réseau cristallin métallique.

Il semble donc que la cause des anomalies observées sur les couches minces doit être plutôt recherchée dans la constitution granulaire de ces couches.

En effet, les photographies prises au microscope électronique montrent que les couches très minces ($d < 5$ mμ) sont constituées de petits grains, indépendants les uns des autres, dont la forme peut être, en première approximation, assimilée à un solide de révolution, sphère ou ellipsoïde. En outre, J.-P. David [3] a montré récemment que les constantes optiques à l'intérieur des grains restent celles du métal massif, tout au moins en ce qui concerne les radiations des spectres visible et ultraviolet.

Il est donc vraisemblable de supposer, en première approximation, que le fait que les constantes optiques des métaux en couches minces sont différentes de celles du métal massif et varient avec l'épaisseur est dû surtout à un effet de structure. S'il y a, en outre, une variation justiciable de la théorie classique de la dispersion, elle n'intervient vraisemblablement qu'en seconde approximation.

1. **Théorie de la polarisation.** — En théorie électronique classique, on interprète l'existence d'une constante diélectrique en présence d'un champ statique ou de constantes optiques en présence d'un champ rapidement variable, par la relation qui existe entre le champ électrique appliqué et le champ électrique local qui agit sur les atomes. En effet, le champ électrique incident agit sur les électrons quels qu'ils soient (libres ou liés) ; il crée donc un déplacement diélectrique additionnel. Ce dernier est la différence entre le déplacement total, que l'on peut mesurer, et celui qui existe en l'absence de la couche mince.

On conçoit que les calculs relatifs aux oscillations des électrons dépendent beaucoup de la forme des grains métalliques.

La première tentative faite pour obtenir une relation entre les constantes optiques et la constitution des couches minces est une transposition à ces couches de la théorie des solutions métalliques colloïdales.

Si l'on suppose :

a) que les grains métalliques sont distribués dans les trois dimensions,

b) qu'ils ont la forme sphérique,

c) qu'ils possèdent les constantes du métal massif et si l'on tient compte de l'interaction entre les différentes gouttelettes, on établit la relation [14]

$$\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2\,n_0^2} = q\,\frac{n_\infty^2 - n_0^2}{n_\infty^2 + 2\,n_0^2}, \tag{22}$$

où $n = \nu - \mathrm{i}\,\varkappa$ est l'indice de la couche mince, $n_\infty = \nu_\infty - \mathrm{i}\,\varkappa_\infty$ l'indice du métal massif, q le taux de remplissage et n_0 l'indice du milieu dans lequel baignent les grains.

Il est à noter que, d'après la formule (22), la grosseur des grains ne joue aucun rôle. Seul intervient le taux de remplissage. D. Malé [13] a montré que cette formule était incapable d'expliquer les variations des constantes optiques des couches minces avec leur épaisseur. Cela tient au fait que les grains ne sont pas en général sphériques et qu'ils sont déposés sur un support. Nous abandonnerons momentanément le cas d'une répartition tridimensionnelle pour considérer le cas d'une répartition bidimensionnelle. Nous allons supposer avec E. David [2] que, pour les couches très minces ($d < 5$ mμ), les microcristallites sont très petits par rapport à la longueur d'onde, répartis dans un espace à deux dimensions et que leurs interactions sont négligeables. Nous ne savons rien à priori de la forme des cristallites ; il faut faire le calcul pour des solides équivalents, le cube étant équivalent à la sphère, l'ellipsoïde de révolution à des cristaux ou agglomérats en plaquettes.

D'autre part, le comportement exact des électrons d'un métal placé dans le champ électrique périodique d'une onde lumineuse peut être connu à partir des constantes du métal massif déterminées expérimentalement. Ces constantes fournissent la relation existant entre le champ électrique et le mouvement des électrons à l'intérieur du métal.

Si nous attribuons à l'intérieur d'un cristallite la constante diélectrique

$$\varepsilon_\infty = n_\infty^2 = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - 2\,\mathrm{i}\,\nu_\infty\,\varkappa_\infty\,,$$

où ν_∞ et $\varkappa_\infty$ sont les constantes optiques du métal massif, nous obtenons une description exacte, à l'intérieur de ce cristallite, du comportement des électrons. Le reste est un calcul classique d'électrostatique.

Insistons bien sur le fait que cette constante diélectrique à l'intérieur des cristallites ne peut pas être mesurée. La seule grandeur physiquement inaccessible est la constante diélectrique de la couche. En effet, le champ électrique de l'onde incidente, que l'on peut considérer comme uniforme puisque les microcristallites ont des dimensions petites par rapport à la longueur d'onde, polarise les microcristallites. Nous allons supposer que ces derniers baignent dans un milieu de constante diélectrique moyenne $\varepsilon_a = \frac{1}{2}\,(n_0^2 + n_2^2)$, c'est-à-dire moitié dans l'air, moitié dans le support. On a beaucoup épilogué sur cette hypothèse. Nous l'adoptons parce que nous n'avons déterminé expérimentalement que $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ et que les cristallites ne baignent jamais tout à fait dans l'air, puisqu'ils sont déposés sur un support, dont la surface à l'échelle microscopique est certainement très tourmentée.

La polarisation totale est la somme des polarisations de toutes les gouttelettes ;

si $\varepsilon = \nu^2 - \varkappa^2 - 2\,\mathbf{i}\,\nu\,\varkappa$ est la constante diélectrique relative au vide de la couche mince et ε_a la constante diélectrique moyenne du milieu dans lequel baignent les cristallites, on arrive à la relation [2]

$$\frac{1}{q}\left[(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a) - 2\,\mathbf{i}\,\nu\,\varkappa\right] = C \tag{23}$$

où q est le taux de remplissage de la couche mince et C une constante complexe dont la valeur, pour une longueur d'onde donnée, ne dépend que de la structure de la couche mince.

Si l'on suppose que les microcristallites sont des ellipsoïdes de révolution dont l'axe est perpendiculaire au support, et si la direction du champ électrique est parallèle au grand axe de l'ellipsoïde, on trouve

$$C = (\varepsilon_x - \varepsilon_a) \Big/ \left(\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} f + 1\right),$$

c'est-à-dire

$$\frac{1}{q}\left[(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a) - 2\,\mathbf{i}\,\nu\,\varkappa\right] = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_a) \Big/ \left(\frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} f + 1\right) \tag{24}$$

f est une fonction compliquée du rapport des axes de l'ellipsoïde, égale à 1/3 dans le cas de la sphère et inférieure à 1/3 dans le cas du disque plat. Les valeurs de f sont différentes suivant que l'axe du champ électrique est parallèle au grand ou au petit axe. Ceci a peu d'importance pour nous. Il nous suffit de savoir que, lorsque f diminue de 0,33 jusqu'à 0, le cristallite passe de la forme sphérique à la forme du disque plat indéfini, c'est-à-dire au métal massif.

Remarquons d'ailleurs que pour $f = 1/3$ la relation donne

$$C = \varepsilon_a\,(\varepsilon_\infty - \varepsilon_a)/(\varepsilon_\infty + 2\,\varepsilon_a)\,, \tag{25}$$

c'est-à-dire une quantité proportionnelle à la polarisation d'une sphère.

En séparant les parties imaginaires et réelles de l'équation (24), on peut essayer de calculer les valeurs des expressions $\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a$ et $2\,\nu\,\varkappa$, et les comparer aux valeurs expérimentales. Cependant, on ne connaît pas la valeur exacte de f car, pour une couche mince donnée, tous les grains n'ont pas la même forme. On peut cependant admettre que les rapports des axes sont distribués statistiquement autour d'une valeur la plus probable. Il doit alors exister une fonction du rapport des axes.

2. **Répartition des cristallites.** — Si $g(f)\,\mathrm{d}f$ désigne la probabilité de trouver en un point de la couche un cristallite dont le rapport des axes est compris entre f et $f + \mathrm{d}f$ on a $\int g(f)\,\mathrm{d}f = q$; il vient alors

$$(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a) - 2\,\mathbf{i}\,\nu\,\varkappa = \int_0^1 g(f)\,\frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_a}{\dfrac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} f + 1}\,\mathrm{d}f\,.$$

Si l'on sépare les parties imaginaires et réelles il vient :

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a = \int_0^1 \varepsilon_a\, g(f)\,\frac{A\,\varepsilon_a + f\,(A^2 + B^2)}{f^2(A^2 + B^2) + 2\,f\,A\,\varepsilon_a + \varepsilon_a{}^2}\,\mathrm{d}f\,, \tag{26}$$

$$(27) \qquad 2\,\nu\,\varkappa = \int_0^1 g(f)\,\frac{B\,\varepsilon_a^2}{f^2(A^2+B^2)+2\,f\,A\,\varepsilon_a+\varepsilon_a^2}\,df\,,$$

avec

$$A = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a\,, \quad B = 2\,\nu_\infty\,\varkappa_\infty\,.$$

Pour effectuer le calcul de $g(f)$ nous avons utilisé la méthode de E. David [2], reprise par R. Philip & J. Trompette [22].

Si f_1 est la valeur qui annule le dénominateur de (27) on a

$$\pi\,\varepsilon_a\,g(f_1) = 2\,\nu\,\varkappa(\lambda_1), \text{ avec } f_1 = -\,A\,\varepsilon_a/(A^2+B^2)\,.$$

A chaque radiation correspond une valeur de f_1, à laquelle correspond la valeur $g(f_1)$. Ce que nous désirons connaître avec précision, ce n'est pas $g(f)$ mais plutôt ses variations. N'ayant déterminé expérimentalement que $2\,\nu\,\varkappa\,d$ nous ne pouvons calculer que $dg(f)$, c'est-à-dire $g(f)$ à une constante arbitraire près.

Nous allons utiliser les notions précédentes à l'explication de nos résultats expérimentaux.

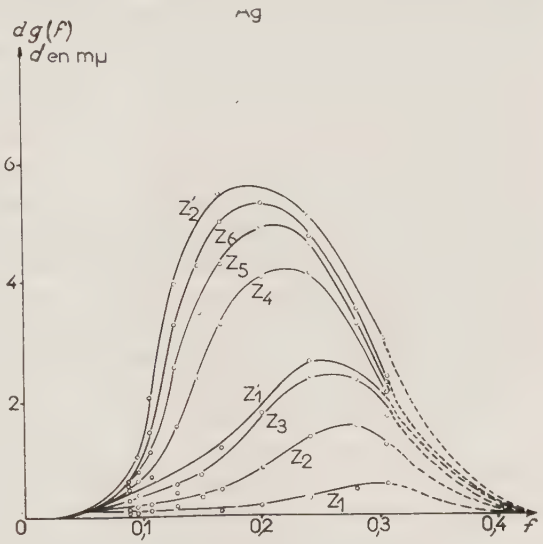


FIG. 46. — Fonction de répartition pour huit couches très minces d'argent.

1. Argent [34]. — a) *Calcul des fonctions de répartition.* — La figure 46 donne les fonctions de répartition pour des couches d'argent d'épaisseurs très faibles ($d < 3$ mμ), c'est-à-dire ayant un faible taux de remplissage, donc justifiables par les hypothèses précédentes. Cette figure montre deux faits importants :

a) ces courbes sont des fonctions de répartition de Gauss. H. Schopper [41] avait émis l'hypothèse que $g(f) = K\,e^{-f/f}$. Cette hypothèse se trouve justifiée ;

b) les maximums de $g(f)$ se déplacent régulièrement avec l'épaisseur des couches. Le tableau XVI donne, pour chaque couche, la valeur de f pour laquelle se produit le maximum de $g(f)$.

TABLEAU XVI

Epaisseur d_m en mμ	0,4	0,8	1,2	1,3	1,6	2	2,4	2,6
f_{max}	0,33	0,28	0,26	0,25	0,22	0,20	0,195	0,19

On voit que, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, cette dernière contient de plus en plus de disques plats. Ceci est confirmé par les clichés obtenus au microscope électronique.

c) Enfin, la valeur de f pour laquelle se produit le maximum de $g(f)$ tend vers 0,33 lorsque l'épaisseur de la couche tend vers 0. Le cas de la sphère apparaît donc comme caractéristique de la couche infiniment mince. Ceci paraît logique si l'on songe que, dans la théorie de E. David, la sphère remplace le cube et que le réseau cristallin de l'argent est le cube à faces centrées. D'autre part, nous avons vu que l'image physique de ce métal est celle de puissants ions sphériques tenus ensemble par l'attraction électrostatique et les électrons de valence.

Connaissant les valeurs de $d\ g(f)$, on peut essayer de calculer $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ par l'équation (26) et comparer les résultats ainsi obtenus aux valeurs expérimentales. L'intégration de l'équation (26) est aisée. Malheureusement, ce calcul n'a de sens que si les constantes optiques du métal massif sont connues avec précision, ce qui n'est pas le cas ici. Pour effectuer nos vérifications, nous avons par suite pratiqué différemment.

b) *Etude d'une couche théorique.* — L'étude expérimentale des variations de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde, a montré que la longueur d'onde de résonance tend vers 4 000 Å quand l'épaisseur de la couche tend vers 0. D'autre part, les fonctions de répartition ont montré que les couches contiennent de plus en plus de cristallites sphériques quand l'épaisseur de la couche tend vers 0. Il est donc intéressant de voir ce qui se passe, lorsque l'on a affaire à une couche mince ne contenant que des cristallites sphériques.

En reprenant la formule (24), en y faisant $f = 1/3$ et en séparant les parties imaginaire et réelle, on trouve

$$\frac{2\nu\varkappa}{q} = \frac{18\,\varepsilon_a^2\,\nu_\infty\,\varkappa_\infty}{\left[\nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 + 2\,\varepsilon_a\right]^2 + 4\,\nu_\infty^2\,\varkappa_\infty^2}, \tag{28}$$

$$\frac{\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a}{q} = \frac{(\nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a)(\nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 + 2\,\varepsilon_a) + 4\,\nu_\infty^2\,\varkappa_\infty^2}{(\nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 + 2\,\varepsilon_a)^2 + 4\,\nu_\infty^2\,\varkappa_\infty^2}\,3\,\varepsilon_a\,. \tag{29}$$

La figure 47 montre les résultats obtenus. Les courbes sont identiques à celles qui donnent les caractéristiques d'un résonateur de fréquence propre déterminée. D'autre part, la résonance a lieu pour $\lambda = 3\,950$ Å, c'est-à-dire, à 1 % près, pour la valeur trouvée expérimentalement. La seule différence réside dans le fait que la résonance est aiguë pour la couche théorique, alors qu'elle l'est beaucoup moins pour les couches expérimentales. En effet, $\gamma = \Delta\lambda/\lambda$ est égal à 0,06 dans le cas de la figure 47 alors qu'il tend vers 0,20 expérimentalement. Ceci ne doit pas nous étonner car, dans une couche réelle, il y a toutes sortes de particules, comme le montre la figure 46 donnant les fonctions de répartition et les clichés pris au microscope électronique.

Remarquons qu'expérimentalement, nous avions trouvé pour valeur maximum $2\nu\varkappa/q = 7$ pour la couche la plus mince, alors qu'ici $2\nu\varkappa/q \simeq 25$.

Il est très difficile de comparer entre elles ces valeurs, compte tenu de l'imprécision qui règne, d'une part sur l'épaisseur massique qui nous a servi à calculer la

valeur expérimentale de $2\,\nu\,\varkappa/q$ et, d'autre part, sur les constantes optiques du métal massif qui nous ont servi à calculer la valeur théorique de $2\,\nu\,\varkappa/q$.

Il est bon aussi de remarquer que les cristallites ne baignent pas tout à fait moitié dans l'air, moitié dans le support. C'est une première approximation. Nous ne savons rien en fait sur la nature exacte du milieu qui environne les cristallites. Si l'on prend 1 au lieu de ε_a, les courbes ont rigoureusement la même forme. Cependant le maximum de $2\,\nu\,\varkappa/q$ est déplacé ; il a lieu pour $\lambda = 3\,700$ Å et sa valeur est 15. On voit donc l'importance que peut avoir le milieu qui entoure les cristallites. Le déplacement des extremums que nous avons constaté dans le cas des couches minces d'argent quand on passe du vide à l'air pourrait donc bien être expliqué par la formation autour du cristallite d'une gaine d'oxyde ou de sulfure, de constante diélectrique différente de celle du métal.

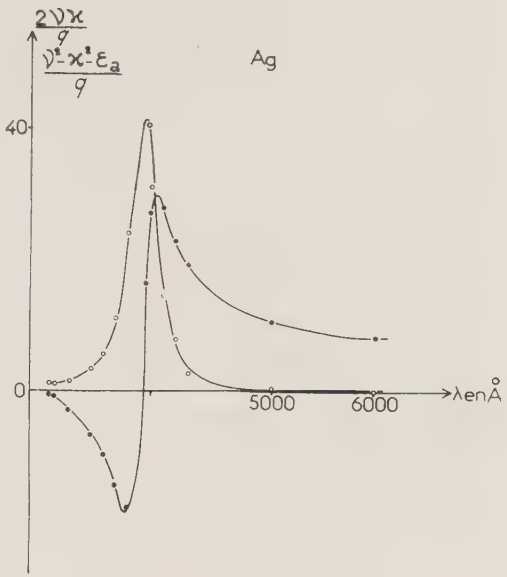


FIG. 47. — Variations de $2\,\nu\,\varkappa/q$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)/q$ en fonction de la longueur d'onde pour une couche fictive.

Ceci nous montre que les interprétations des résultats obtenus à partir des propriétés des solutions métalliques colloïdales sont sujettes à caution. En effet, les auteurs qui ont opéré à l'aide de ces méthodes ont fait varier par chauffage la grosseur de leurs particules. Il n'est pas exclu que le solvant forme avec les gouttelettes une mince enveloppe superficielle, ce qui aurait pour conséquence de faire varier de façon notable la position et la valeur des maximums d'absorption.

D'autre part, il se peut que pendant les traitements subis, les gouttelettes ne restent pas rigoureusement des sphères. Nous allons voir l'importance de la forme des cristallites sur la modification des phénomènes de résonance.

c) Influence de la forme des cristallites. — Les calculs effectués dans le paragraphe 1 donnent des résultats confirmés par microscopie électronique à savoir que, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, les cristallites deviennent des disques plats.

Nous allons effectuer les calculs pour diverses couches, en supposant que chacune d'elles ne contient qu'une seule espèce de cristallites. En séparant les parties réelles et imaginaires de l'équation (24) il vient

$$(30) \qquad \frac{2\,\nu\,\varkappa}{q} = \frac{2\,\nu_\infty\,\varkappa_\infty\,\varepsilon_a^2}{\left[(\nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a)\,f + \varepsilon_a\right]^2 + 4\,\nu_\infty^2\,\varkappa_\infty^2 f^2},$$

$$(31) \qquad \frac{\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a}{q} = \frac{(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\left[(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,f + \varepsilon_a\right] + 4\,\nu^2\,\varkappa^2 f}{\left[(\nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a)\,f + \varepsilon_a\right]^2 + 4\,\nu_\infty^2\,\varkappa_\infty^2 f^2}\,\varepsilon_a.$$

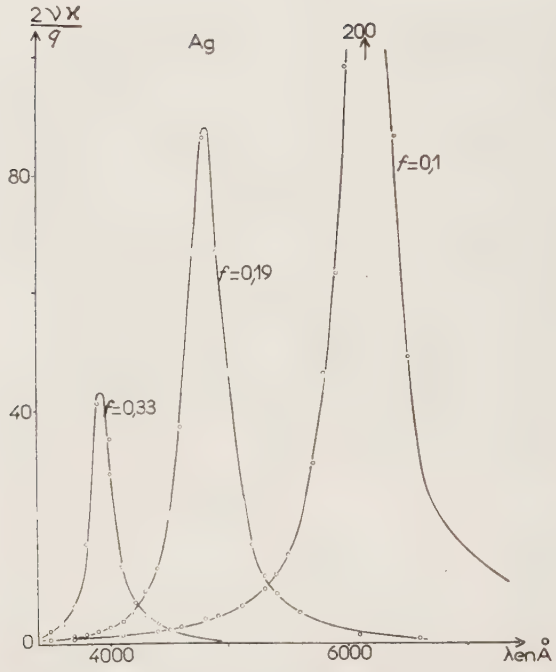


FIG. 48. — Influence de la forme des cristallites sur le phénomène de résonance.

La figure 48 montre les variations de $2\nu\varkappa/q$ pour trois valeurs de f : 0,33 ; 0,19 ; 0,1 (les valeurs intermédiaires n'ont pas été représentées).

On voit que, lorsque f diminue, ce qui correspond pour nous à des couches de plus en plus épaisses, les longueurs d'onde de résonance augmentent et les valeurs des maximums de $2\nu\varkappa/q$ également. C'est exactement ce que nous avons trouvé expérimentalement. D'autre part, sur le tableau XVI donnant les valeurs de f en fonction de l'épaisseur nous relevons que, pour une couche d'épaisseur $d_m = 2{,}6$ mμ, la répartition des cristallites se fait autour de la valeur $f = 0{,}19$. Or, expérimentalement, le maximum de $2\nu\varkappa/q$ se trouve à 4 850 Å. Sur la figure on voit que, pour la couche théorique, il se trouve à 4 800 Å. L'accord est très satisfaisant.

Ici encore, la seule différence entre les résultats expérimentaux et théoriques est que, pour ces derniers, l'acuité de la résonance est très grande. Nous savons que ceci est dû au fait que les couches réelles contiennent toutes sortes de particules, dont les rapports des axes sont différents. Ceci explique aussi que les courbes expérimentales de la figure 12 ne restent pas symétriques et s'élargissent du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur augmente ; les couches, en effet, contiennent alors de plus en plus de disques plats.

On remarque aussi que les valeurs numériques des maximums deviennent très grandes : 200 pour $f = 0{,}1$. Il ne faut pas oublier qu'il s'agit là de valeurs théoriques sans grande signification physique du fait que la théorie de E. David s'applique uniquement à des couches très minces, puisqu'on néglige l'interaction entre cristallites. On ne peut donc pas comparer les valeurs théoriques et expérimentales de $2\nu\varkappa/q$, les valeurs de q étant nettement différentes dans les deux cas. Mais ceci souligne l'intérêt que présenterait l'obtention de couches très granulaires, ne contenant qu'une espèce de cristallites de rapport d'axes bien déterminé. *Ces couches absorberaient fortement et sélectivement une partie bien déterminée du spectre de radiations. Elles constitueraient donc des filtres d'absorption très intéressants.*

La courbe de la figure 47 montre que $2\nu\varkappa/q$ tend vers 0 aux environs de 3 200 Å, trou de transparence de l'argent. Ce trou apparaît donc comme dû au fait que les bandes d'absorption dues à une transition électronique et à l'effet de structure sont totalement isolées. Les auteurs qui ont émis l'hypothèse que le trou de trans-

parence de l'argent se déplace, sous l'effet d'une cause physique par exemple, n'ont en fait observé que l'effet de cette cause sur l'une des deux bandes d'absorption.

Nous allons d'ailleurs maintenant examiner tout particulièrement les phénomènes qui se produisent au voisinage de la bande de transparence.

d) *Etude de l'absorption dans la région de la transition électronique.* — Certains auteurs ont attribué les anomalies des constantes optiques des couches minces au fait que le mouvement des électrons est gêné quand l'épaisseur de la couche devient du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons. Si l'on se place à ce point de vue, on ne doit observer aucun effet anormal dans l'ultraviolet où les électrons sont pratiquement liés. En particulier, les maximums d'absorption dus à la transition électronique doivent se produire pour la même longueur d'onde, que le métal soit pris en couches minces ou à l'état massif, puisque la diffraction électronique permet de retrouver dans les grains les paramètres caractéristiques du métal massif.

Or, les résultats expérimentaux de R. Payan [17], relatifs à des couches étudiées dans les mêmes conditions que les nôtres, montrent que les maximums d'absorption dus à la transition électronique se déplacent vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur des couches augmente. Si ceci est un effet de structure, on doit pouvoir le retrouver à l'aide de la théorie précédente.

La figure 49 montre les variations, entre 2 000 et 3 000 Å, de l'expression $2\nu\varkappa/q$, calculée à partir des formules (30) et (31) pour différentes valeurs de f, donc pour diverses formes de cristallites. On voit immédiatement que le déplacement des maximums et la forme des courbes sont les mêmes que ceux observés expérimentalement. En particulier, le maximum de $2\nu\varkappa/q$ ne se retrouve à 2 600 Å que pour des courbes relatives à $f = 0{,}12$, ce qui correspond à des couches relativement épaisses. Pour $f = 0{,}33$ par exemple, le maximum est rejeté bien au delà de 2 600 Å.

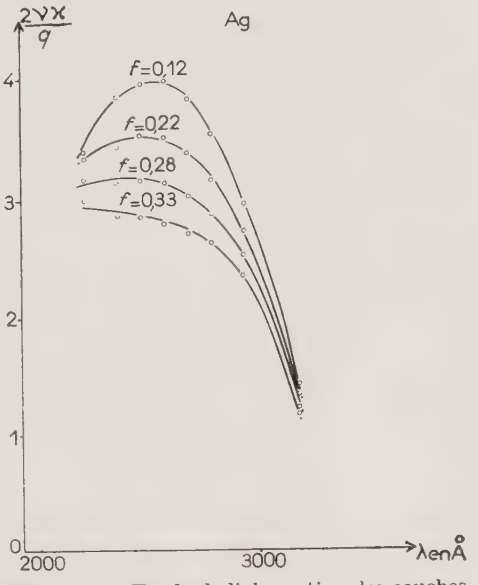


FIG. 49. — Etude de l'absorption des couches minces d'argent dans la région de la transition électronique.

Il serait donc délicat de chercher à obtenir des renseignements précis sur les transitions électroniques en travaillant sur des couches minces. Les résultats ne seraient probants que si l'on avait soin d'éliminer l'effet de structure. Ce dernier nous permet donc d'expliquer une anomalie qui ne peut pas l'être dans le cadre des autres théories.

En particulier, nous avons déjà indiqué que Grard [7] expliquait les différences qui existent entre les constantes optiques des couches minces et celles du

métal massif, comme résultant d'une diminution progressive de l'influence, sur les propriétés optiques des couches minces, d'une fréquence de résonance qui caractérise l'argent massif. Ce point de vue ignore donc complètement l'effet de structure. Malheureusement, cet auteur a fait des vérifications théoriques à partir de résultats expérimentaux obtenus en étudiant les couches à l'air. Les conclusions auxquelles il arrive ne sont donc pas très probantes.

2. Or [33]. — L'étude des variations des constantes optiques du métal massif nous a montré l'importance de l'absorption due à la transition électronique. Si nous retranchons, du côté des faibles longueurs d'onde, sur les courbes expérimentales de la figure 22, l'absorption qui est due à cette transition, nous retrouvons des résultats tout à fait analogues à ceux de l'argent.

Nous comprenons maintenant pourquoi on n'observe pas de maximum de transparence lorsqu'on étudie les couches minces d'or, bien que ce métal ait la même structure électronique que celle de l'argent, donc des propriétés très voisines. Ceci est dû tout simplement au fait que, dans le cas de l'or, les deux types d'absorption ne sont pas isolés comme dans le cas de l'argent. Sur les courbes de la figure 22, on voit que, si $2\,\nu\,\varkappa\,d$ tendait vers 0 du côté des faibles longueurs d'onde (ce qui se produit lorsqu'on retranche l'absorption due à la transition) on aurait un maximum de transparence vers 4 000 Å, comme on a un maximum de transparence pour l'argent vers 3 200 Å.

Les calculs des fonctions de répartition ont donné des résultats moins probants que ceux relatifs à l'argent. Ceci est sans doute dû au fait que les phénomènes sont plus complexes et surtout que les constantes optiques de l'or sont moins bien connues que celles de l'argent. Nous avons cependant effectué les mêmes vérifications que précédemment.

a) *Etude des couches théoriques.* — La figure 50 montre les variations des expressions $2\,\nu\,\varkappa/q$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)/q$, calculées à partir des formules (30) et (31), pour trois valeurs de f : 0,33 (sphères), 0,22 et 0,12 (disques plats).

Ces courbes sont encore analogues aux caractéristiques de résonateurs de fréquence propre déterminée. Leur examen appelle cependant quelques remarques.

a) Pour $f = 0{,}33$, $2\,\nu\,\varkappa/q$ passe par un maximum pour une longueur d'onde comprise entre 5 100 et 5 200 Å, et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$, qui présente un point d'inflexion pour cette longueur d'onde, reste toujours positif. Expérimentalement, on a trouvé que la longueur d'onde de résonance tend vers 5 500 Å quand l'épaisseur de la couche mince tend vers 0. Rappelons cependant que cette longueur d'onde n'a pas pu être déterminée avec une grande précision par suite du fait que, pour les couches les plus minces, les maximums de $2\,\nu\,\varkappa\,d$ n'étaient pas bien déterminés. En outre, les valeurs expérimentales de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$ laissaient penser que cette quantité était toujours positive quand l'épaisseur de la couche tendait vers 0. On pourrait donc arriver aux mêmes conclusions que pour l'argent, à savoir que la sphère apparaît comme caractéristique de la couche infiniment mince. Ceci serait tout à fait logique, puisque l'or et l'argent ont même système cristallin.

Cependant, si l'on examine la figure 50b correspondant à $f = 0{,}22$, on voit que la courbe relative à $2\,\nu\,\varkappa/q$ passe par un maximum pour $\lambda = 5\,500$ Å ; cette courbe

pourrait donc convenir au cas d'une couche infiniment mince. Ceci signifierait que dans le cas de l'or, les cristallites ont tendance à croître très rapidement dans le plan de la couche, donc que les attractions entre atomes sont plus fortes que dans le cas de l'argent.

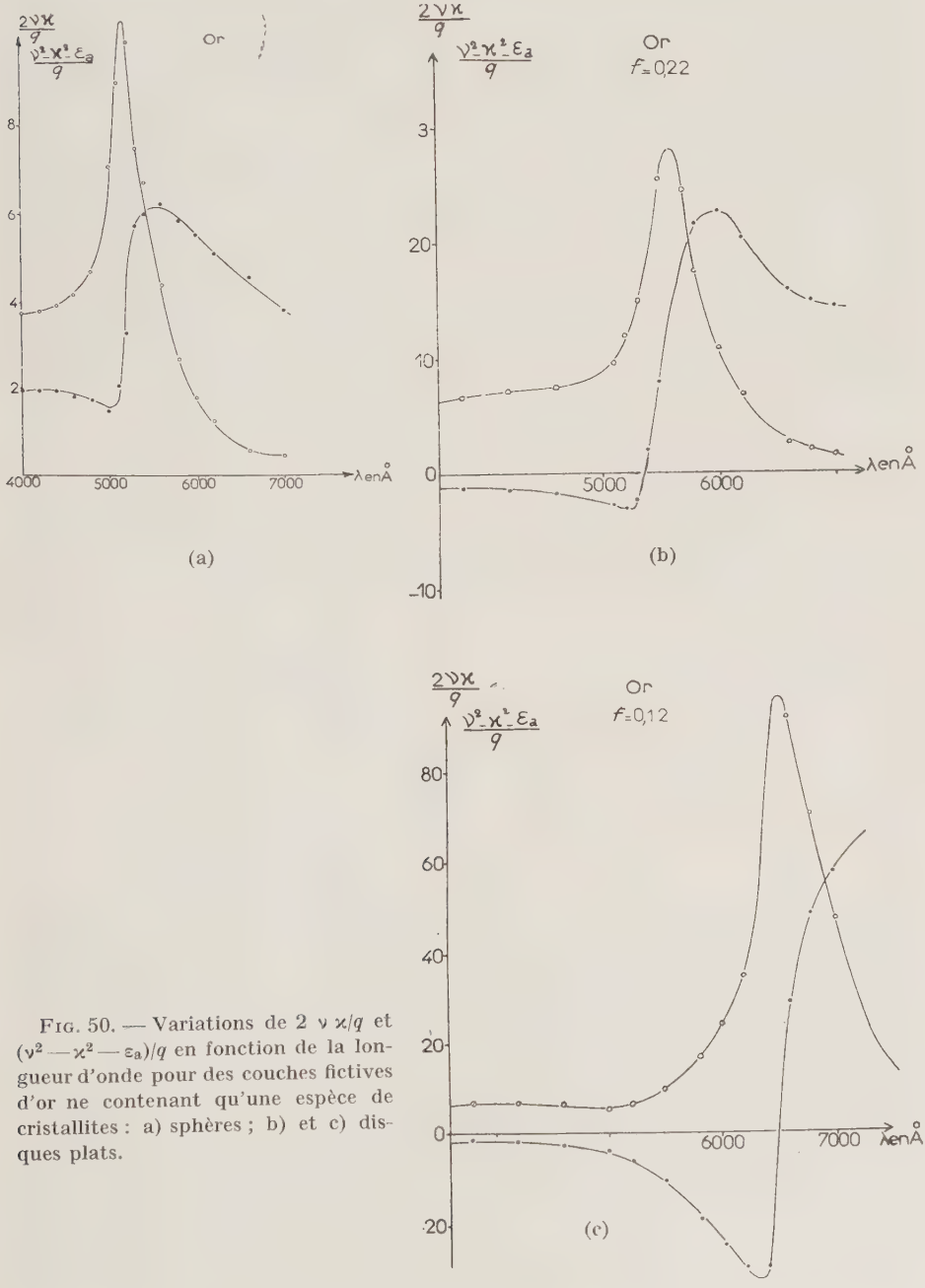


FIG. 50. — Variations de $2\nu\varkappa/q$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)/q$ en fonction de la longueur d'onde pour des couches fictives d'or ne contenant qu'une espèce de cristallites : a) sphères ; b) et c) disques plats.

Ce fait ne doit pas nous étonner car *il est beaucoup plus facile d'obtenir des couches sans support avec l'or qu'avec l'argent.*

b) On remarquera encore ici que la résonance est beaucoup plus aiguë pour les courbes théoriques que pour les courbes expérimentales. La valeur théorique du coefficient d'amortissement γ est de 0,10, alors qu'expérimentalement, pour les couches les plus minces, elle a été trouvée égale à $\gamma \simeq 0{,}25$. Ceci est dû, comme nous l'avons déjà dit, au fait qu'il y a, dans une couche réelle, toutes sortes de particules dont les rapports des axes sont différents.

c) Enfin, on voit que ce n'est que pour $f = 0{,}12$ que $2\nu\varkappa/q$ passe par un maximum au voisinage de 3 800 Å et que l'on retrouve ainsi le maximum d'absorption dû à la transition électronique. Dans le cas de l'or l'accord entre la théorie et l'expérience est donc encore très satisfaisant. On remarquera en particulier l'analogie de la courbe théorique de la figure 50c avec la courbe expérimentale de la figure 21e.

De nombreux travaux effectués sur des solutions colloïdales d'or ayant conduit leurs auteurs à donner une interprétation théorique des phénomènes observés différentes de la nôtre, nous allons voir comment sont modifiés les résultats, lorsque les particules sont réparties dans les trois dimensions.

b) *Cas d'une répartition dans les trois dimensions.* — Si l'on se place dans le cas d'une répartition tridimensionnelle de particules sphériques ayant les constantes du métal massif et si l'on tient compte des interactions entre particules, on obtient la formule de Maxwell-Garnett (22).

En séparant les parties imaginaires et réelles, il vient

$$(32)\qquad \frac{2\nu\varkappa}{(\nu^2-\varkappa^2+2n_0^2)^2+4\nu^2\varkappa^2} = q\,\frac{2\nu_\infty\varkappa_\infty}{(\nu_\infty^2-\varkappa_\infty^2+2n_0^2)^2+4\nu_\infty^2\varkappa_\infty^2},$$

$$\frac{(\nu^2-\varkappa^2-n_0^2)(\nu^2-\varkappa^2+2n_0^2)+4\nu^2\varkappa^2}{(\nu^2-\varkappa^2+2n_0^2)+4\nu^2\varkappa^2} =$$

$$= q\,\frac{(\nu_\infty^2-\varkappa_\infty^2-n_0^2)(\nu_\infty^2-\varkappa_\infty^2+2n_0^2)+4\nu_\infty^2\varkappa_\infty^2}{(\nu_\infty^2-\varkappa_\infty^2+2n_0^2)+4\nu_\infty^2\varkappa_\infty^2}.$$

Remarquons tout d'abord que, si l'on fait tendre q vers 0 et si l'on suppose que lorsque l'épaisseur tend vers 0, ν tend vers n_0 et $\varkappa$ vers 0, on peut négliger $\varkappa^2$ devant $\varkappa$ et $\nu - n_0$; on retrouve alors les formules (28) et (29).

Il est possible de tirer de ces équations les valeurs de $2\nu\varkappa$ et $\nu^2-\varkappa^2-n_0^2$ en fonction de q, ν_∞ et $\varkappa_\infty$.

En effectuant le calcul pour $n_0^2 = \varepsilon_a$, dans le cas où $q = 0{,}1$, nous avons retrouvé les mêmes résultats que ceux du paragraphe 2a.

D'autre part, si l'on prend $n_0 = 1{,}56$ (indice de la silice), on se place dans le cas de Hampe qui a étudié des colloïdes d'or dans SiO_2 ; on retrouve un maximum de $2\nu\varkappa$ au voisinage de 5 500 Å, c'est-à-dire un résultat analogue à celui trouvé par cet auteur.

Il serait donc possible d'expliquer aussi par un effet de structure les anomalies

constatées sur les colloïdes métalliques.

3. Cuivre. — Les vérifications, dans le cas du cuivre, ne se font pas avec autant de précision que dans les cas précédents. Ceci résulte, comme nous l'avons vu, du fait que les absorptions dues à la transition électronique et aux électrons libres ne sont pas isolées du phénomène de structure étudié. D'autre part, le cuivre étant très altérable, les constantes du métal massif ne sont pas connues avec une bonne précision et leurs valeurs diffèrent considérablement suivant les auteurs.

Nous avons cependant calculé les valeurs théoriques de l'expression $2\,\nu\varkappa/q$ dans le cas d'une répartition bidimensionnelle de sphères ($f = 0{,}33$) ou de disques plats ($f = 0{,}26$). Dans ces conditions on voit apparaître (fig. 51a) un maximum de $2\,\nu\,\varkappa/q$ au voisinage de 5 800 Å, comme nous l'avions trouvé expérimentalement. D'autre part, entre 4 000 et 5 000 Å, l'absorption due à la transition électronique est notable. Ce n'est que pour $f = 0{,}26$ que l'on obtient un maximum d'absorption dans cette région (fig. 51b).

On retrouve donc aussi dans ce cas, de façon très satisfaisante, les courbes obtenues expérimentalement.

Ici encore, on voit pourquoi les couches minces de cuivre ne présentent pas de trou de transparence. Si les deux types d'absorption précédents étaient bien séparés, comme dans le cas de l'argent, on devrait retrouver un minimum de $2\,\nu\varkappa$ vers 5 000 Å.

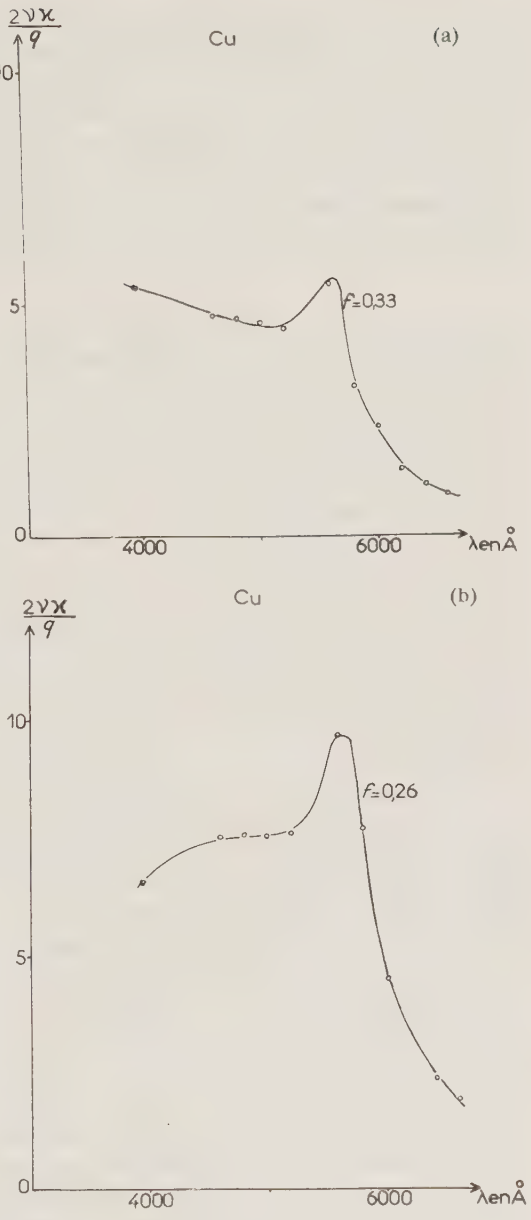


FIG. 51. — Variations de $2\,\nu\,\varkappa/q$ en fonction de la longueur d'onde pour des couches fictives de cuivre ne contenant qu'une espèce de cristallites: a) sphères; b) disques plats.

4. Métaux de transition. — Les mêmes vérifications ont été faites pour les métaux de transition. On retrouve bien des variations linéaires de $2\nu\varkappa$ en fonction de la longueur d'onde mais l'effet de structure ne se manifeste pas pour ces métaux dans la partie visible du spectre, du fait que le recouvrement des bandes incomplètes crée une forte absorption qui masque celle due à l'effet de structure.

Ainsi pour tous les corps étudiés, nous arrivons à retrouver de façon satisfaisante nos résultats expérimentaux. Il nous reste à préciser la nature physique des résonateurs ou, en d'autres termes, le processus par lequel se fait la dissipation d'énergie.

3. **Essai d'explication des phénomènes de résonance.** — *1. Nouvelle définition des constantes optiques.* — L'interprétation théorique précédente s'appuie sur trois points importants qu'il est utile de bien préciser.

a) Les couches les plus minces sont constituées de grains ou cristallites métalliques bien distincts. Pour la commodité des calculs, nous avons supposé que ces grains sont des sphères ou des ellipsoïdes de révolution, ce qui est une hypothèse assez proche de la réalité.

b) Nous avons négligé les interactions électrostatiques entre les cristallites, ce qui est une approximation tout à fait légitime pour des couches aussi minces que celles que nous avons étudiées.

c) Enfin, nous avons attribué à l'intérieur des cristallites les constantes optiques ν_∞ et $\varkappa_\infty$ du métal massif. Il semblerait que ceci soit en contradiction avec les théories qui supposent que les constantes optiques des particules métalliques diffèrent des constantes du métal indéfini. Une analyse plus serrée des faits va nous montrer qu'il n'en est rien.

Considérons l'un des grains constituant une couche mince. D'après la théorie classique de la polarisation, le champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, auquel est soumis ce grain, provoque une mise en oscillation des électrons et, par conséquent, un déplacement diélectrique additionnel. A partir de là, on définit pour le grain, donc pour la couche, une constante diélectrique ou des constantes optiques ν et $\varkappa$. *Il est bien évident que ces constantes optiques, les seules qui soient accessibles à l'expérience, sont différentes de celles du métal massif et varient avec la forme des grains, puisque la polarisation de ces derniers dépend beaucoup de leur forme.*

Nous voyons ainsi qu'il n'y a pas incompatibilité entre notre point de vue et ceux défendus par Wolter [48], Grard [7], Fragstein & Romer [5]. Ces auteurs supposent que les constantes optiques des *cristallites* ne sont pas les mêmes que celles du métal massif. Il serait faux de croire que ce sont les constantes optiques de la *matière* qui varient. En effet, lorsque la matière est à l'état granulaire, comme c'est le cas lorsqu'un métal est pris en couche mince, les seules données physiquement accessibles à l'expérimentateur sont les constantes optiques de la *couche* et non pas celles du métal. Cette notion est passée inaperçue à beaucoup d'auteurs qui ont opposé fondamentalement des théories qui, en fait, s'appuyaient sur les mêmes hypothèses. Nous pouvons faire ici un raisonnement analogue à celui qui conduit au principe d'incertitude de Heisenberg. En effet, ce dernier énonce qu'il n'est pas possible de connaître à la fois la position et la quantité de mouvement

d'une particule. L'interaction entre lumière et matière limite fondamentalement le physicien dans ses investigations. De la même façon, il n'est pas possible de déterminer les constantes optiques d'un *métal* si celui-ci est pris en couche mince. En effet, l'interaction entre lumière et matière se traduit ici par une modification des constantes optiques des grains. Si nous voulons mesurer les constantes optiques des métaux sur des couches minces, il nous faut renoncer à la structure granulaire des couches. *De là découle l'importance qui s'attache à l'obtention de couches continues.* Ce problème conditionne actuellement tout nouveau progrès à effectuer en matière de couches minces.

2. Nature physique des résonateurs. — Les calculs de polarisation que nous avons faits précédemment attribuent les anomalies des constantes optiques observées sur les couches minces à la forme des grains constituant ces couches. Ceci ne nécessite aucune hypothèse sur le degré de liaison des électrons dans la matière, puisqu'en attribuant à l'intérieur des grains les constantes optiques du métal massif, nous obtenons une description exacte du comportement des électrons sous l'action d'une onde électromagnétique. Cependant, ceci n'explique pas, en revanche, comment se fait la dissipation d'énergie.

Nous allons examiner successivement les points de vue de divers auteurs et montrer qu'ils sont compatibles avec le nôtre.

E. David [2], qui a eu le mérite d'être l'un des premiers à élaborer une théorie où l'effet de structure joue un rôle prépondérant, avait émis l'hypothèse que les courbes expérimentales donnant les variations de $2\nu\varkappa$ et $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$ en fonction de la longueur d'onde étaient le reflet de la superposition des actions d'oscillateurs ayant un spectre continu de longueurs d'onde et un amortissement modéré. Ceci avait l'avantage d'expliquer l'origine de l'amortissement très important que traduit l'élargissement des maximums des courbes expérimentales par rapport à celui des courbes théoriques. Il en avait déduit que les oscillateurs tiennent la place d'électrons libres du métal massif, lesquels ont une fréquence propre nulle puisqu'ils ne sont soumis à aucune force orientée. Quand l'épaisseur de la couche diminue, les longueurs d'onde propres diminuent, ce qui signifie qu'il se produit des oscillations électriques propres des microcristallites. Malheureusement, d'après un résultat classique et si l'on tient compte des dimensions des cristallites, déterminées au diffractographe, ces longueurs d'onde propres devraient être de l'ordre de 200 Å, c'est-à-dire vingt fois plus faibles que les valeurs observées expérimentalement.

E. David avait essayé de s'affranchir de cette contradiction, en considérant que l'énergie cinétique d'un électron en mouvement peut être interprétée comme étant l'énergie de son champ magnétique. Au voisinage immédiat de l'électron, l'intensité du champ diminue suivant l'inverse du carré de la distance et par conséquent son énergie diminue suivant la quatrième puissance de cette distance. L'énergie du champ est donc concentrée au voisinage immédiat de l'électron. Si l'on considère N électrons, il est facile de montrer que, pour des dimensions à l'échelle macroscopique, l'énergie cinétique des électrons, qui est proportionnelle à N, est complètement négligeable devant l'énergie du champ magnétique qui est proportionnelle à N^2. C'est l'inverse qui a lieu dans le cas des couches minces. Il en résulterait

donc que la longueur d'onde propre effective est beaucoup plus grande que celle que l'on peut déduire de la théorie classique. Ceci permet aussi de comprendre facilement pourquoi la fréquence propre est indépendante de la grosseur de l'oscillateur, alors qu'elle dépend beaucoup de sa forme. (Les corps sphériques ont, par exemple, une fréquence propre plus grande que les corps de forme allongée.)

Cette façon de voir les choses est purement descriptive. Elle a été remise en question par divers auteurs.

Wolter [48] a montré que les phénomènes d'absorption anormale observés sur les couches minces peuvent s'interpréter en considérant que le métal qui les constitue se caractérise par de nouvelles fréquences de résonance, situées dans le visible pour les très faibles épaisseurs. Ces fréquences n'existeraient pas dans le métal massif. Ce phénomène résulterait du fait que les électrons, normalement libres dans le métal massif, entreraient dans un *certain état de liaison* lorsque l'épaisseur de la couche devient de l'ordre de quelques dizaines d'angströms.

Des hypothèses analogues, se rapportant au changement du comportement des électrons libres dans le métal pris en couches minces, avaient été formulées par Planck [23] et Pogany [24].

De la même façon, Grard [7] a expliqué les différences qui existent entre les valeurs des constantes des couches minces d'or et d'argent et celles du métal massif, comme résultant d'une diminution progressive de l'influence sur les propriétés optiques des couches minces d'une fréquence de résonance qui, contrairement à ce que pensait Wolter [48], caractérise le métal massif.

Enfin Hampe [9] et Yamaguchi [50], opérant sur des solutions métalliques colloïdales, ont interprété les phénomènes d'absorption anormale comme résultant d'un effet de résonance de plasma des électrons de conduction des différentes sphères métalliques, l'amortissement de ces oscillations collectives des électrons se faisant par des pertes ohmiques pures, dont la valeur est déterminée par la limitation qu'impose la dimension des sphères au libre parcours des électrons. Le phénomène ne dépendrait donc, comme unique paramètre, que de l'énergie de frontière de Fermi.

Si l'on examine les choses de près, on se rend compte qu'il n'y a pas incompatibilité entre notre point de vue et ceux que nous venons d'examiner.

En effet, d'après l'ordre de grandeur des fréquences de résonance observées, il ne peut s'agir que d'un phénomène électronique. Les calculs de polarisation qui ont été faits supposent que les électrons sont pratiquement libres. Cette approximation est presque exacte dans l'infrarouge.

Dans l'ultraviolet, l'amortissement des oscillations des électrons est si grand dans le métal massif, du fait de la possibilité du passage d'électrons dans les bandes de plus grande énergie, qu'il ne peut apparaître d'oscillations. Par contre, dans le visible et l'infrarouge, où les électrons sont relativement libres, ces derniers sont susceptibles de vibrer sous l'influence d'une onde électromagnétique. Cependant, les mesures effectuées dans l'infrarouge et les variations des constantes optiques du métal massif, montrent que pour l'or, l'argent et le cuivre, les électrons sont beaucoup moins libres que dans le cas des alcalins par exemple. En fait, lorsque la matière est prise à l'état divisé, nous avons vu que, eu égard à la polarisation des cristallites, le champ électrique local (qui agit sur les cristallites) est différent

du champ électrique incident. $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$, $\vec{E}_{loc}$ étant le champ électrique local, $\vec{E}_0$ le champ électrique incident et $\vec{E}_1$ définit l'action sur un atome des moments dipolaires de tous les autres atomes de l'échantillon.

Les électrons d'un cristallite sont alors soumis à un *champ résultant complexe*, dont la valeur est évidemment fonction de la forme du cristallite. On conçoit donc que l'absorption qui en résulte puisse devenir très importante (résonance) suivant la forme du cristallite et soit nettement supérieure à l'absorption classique des électrons libres de la théorie de Drude.

Ici encore, il est facile de concilier ce point de vue avec celui de Wolter ou de Grard par exemple. En effet, si les électrons se meuvent dans un champ qui varie avec la forme des cristallites, ceci revient à dire qu'il apparaît de nouvelles liaisons.

D'autre part, les idées de Hampe et Yamaguchi, qui interprètent les anomalies des constantes optiques par un effet de résonance de plasma des électrons de conduction, peuvent être facilement rattachées à notre point de vue.

Tout ceci montre que c'est en définitive la structure granulaire des couches qui est responsable des anomalies observées pour les constantes optiques, lorsqu'on fait varier l'épaisseur des couches ou la longueur d'onde de la radiation utilisée. Une analyse serrée des faits montre qu'en définitive toutes les théories émises à ce sujet semblent au fond dire la même chose. Cependant la meilleure façon de procéder nous paraît être d'attribuer une importance essentielle à l'effet de structure, les autres effets n'intervenant vraisemblablement qu'en deuxième approximation.

CONCLUSION

Dans le présent travail nous avons étudié, sous le vide et à l'air, de façon très poussée, les propriétés optiques et l'absorption des métaux pris en couches minces.

Nous avons tout d'abord montré qu'il est possible de caractériser les propriétés optiques d'une substance par les variations, en fonction de la longueur d'onde, des parties imaginaire et réelle de la constante diélectrique. Il est inutile, pour obtenir ces quantités, de déterminer séparément l'indice de réfraction ν et l'indice d'extinction $\varkappa$. Les formules approchées de Wolter permettent de calculer, pour les couches les plus minces, les expressions $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte})\, d$, où d est l'épaisseur de la couche, avec une bonne précision. L'épaisseur d qui, pour une couche granulaire, est une grandeur mal définie, n'a pas besoin d'être connue lorsqu'on étudie les variations des quantités précédentes avec la longueur d'onde. Nous avons donc décidé de laisser d dans toutes nos formules, ce qui revient à étudier des grandeurs proportionnelles à $2\nu\varkappa$ et $\nu^2 - \varkappa^2 - \text{Cte}$. Ceci nous a permis de déterminer les expressions précédentes avec une précision nettement supérieure à celle qu'on aurait obtenue en calculant séparément ν et $\varkappa$.

Les couches minces étant le plus souvent altérées par l'action de l'air, nous avons été amené à réaliser un appareillage qui permette de mesurer, sous le vide même ayant servi à les préparer, les facteurs de réflexion et de transmission, ainsi qu'éventuellement les changements de phase à la réflexion, de couches minces métalliques. Cet appareillage, d'un type nouveau, a été conçu de telle sorte que son encombre-

ment soit réduit et qu'il permette d'étudier les couches minces à la fois en fonction de leur épaisseur et en fonction de la longueur d'onde. A notre avis, ce n'est qu'à cette condition que la comparaison des résultats entre eux a un sens.

Le travail expérimental a été divisé en deux parties. Dans la première, nous avons étudié les variations des propriétés optiques des couches minces d'argent, d'or et de cuivre. Nous avons mesuré pour toutes les couches les facteurs de réflexion côté air R, côté support R' et le facteur de transmission T, avec une erreur relative qui a rarement excédé quelques millièmes. Nous en avons déduit les facteurs d'absorption A et A' et montré qu'ils présentent des maximums, dont la position dans le spectre dépend de l'épaisseur des couches.

Les formules approchées de Wolter nous ont ensuite permis de calculer les expressions $2\,\nu\,\varkappa\,d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\,d$. Les variations de ces dernières quantités sont, pour l'argent pris en couches très minces, analogues aux caractéristiques de résonateurs de fréquence propre déterminée et de grand amortissement. D'autre part, les fréquences de résonance se déplacent avec l'épaisseur des couches. Les résultats relatifs à douze couches très minces ont été donnés. Ils forment un ensemble très cohérent, qui permet de caractériser de façon précise le phénomène. A notre connaissance une pareille étude n'avait jamais été faite de façon aussi précise et complète par aucun chercheur.

L'étude des couches d'argent à l'air a montré des différences importantes des propriétés optiques par rapport à l'étude sous vide. La longueur d'onde propre de résonance se déplace de plus de 500 Å, quand on passe du vide à l'air, pour un corps réputé inaltérable comme l'argent. Cela montre bien que les résultats expérimentaux antérieurs aux nôtres étaient à reprendre.

Dans le cas de l'or les résultats expérimentaux sont analogues à ceux que l'on obtient pour l'argent. En particulier, nous avons encore montré que les courbes donnant les variations de la partie réelle et de la partie imaginaire de la constante diélectrique, en fonction de la longueur d'onde, sont analogues aux caractéristiques de résonateurs de fréquence propre déterminée et de grand amortissement. Les résultats relatifs à douze couches d'or, préparées et étudiées dans les mêmes conditions que celles d'argent, nous ont permis de mettre en évidence l'identité des phénomènes observés pour ces deux métaux.

Cependant, dans le cas de l'or, la présence d'une bande d'absorption due à une transition électronique, dont l'influence s'étend jusqu'à 6 000 Å, complique le phénomène. En outre, contrairement à ce qui se passe sur les couches minces d'argent, l'action de l'air est inexistante sur les couches très minces d'or. Ce résultat nous a laissé penser que l'argent en couches minces s'altère chimiquement à l'air.

Nous avons ensuite entrepris l'étude des couches très minces de cuivre. Ces dernières sont encore caractérisées par l'existence de maximums d'absorption, situés dans la partie visible du spectre et dont la position dépend de l'épaisseur des couches. Comme dans le cas de l'or, l'absorption due à la transition électronique rend difficile la mise en évidence du phénomène qui n'apparaît bien que sur des couches très minces.

Nous avons donc effectué un travail très complet pour les trois corps précédents. Ces derniers étant caractérisés par une couche d complète, nous avons par la suite

étendu notre étude aux métaux de transition, fer, nickel, cobalt, caractérisés par une couche d incomplète.

Ces derniers métaux ayant des points de fusion élevés, nous avons employé, pour les vaporiser, le procédé du « panier » amélioré par l'utilisation d'une sphère réflectrice et empêchant le rayonnement thermique émis par le panier de perturber la structure de la couche.

L'étude des couches minces de ces métaux, en fonction de l'épaisseur, nous a permis de mettre en évidence quelques propriétés intéressantes, notamment en ce qui concerne le facteur de réflexion côté support R' qui est indépendant de la longueur d'onde pour une certaine épaisseur.

Les couches minces ont été ensuite étudiées en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs déterminées.

Nous avons montré que les courbes donnant les variations de l'expression $2\,\nu\,\varkappa\,d$ en fonction de la longueur d'onde, remarquablement analogues pour les trois corps, se différencient de celles obtenues dans le cas des métaux étudiés précédemment, par l'absence de fréquence de résonance dans la partie visible du spectre.

En outre, la forte absorption que l'on observe, que les métaux soient en couches minces ou à l'état massif, a été attribuée au fait que, pour les métaux de transition, les bandes incomplètes se recouvrent partiellement.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons donné une interprétation théorique des phénomènes observés. Ces derniers n'apparaissant pas en général sur le métal massif, il était logique, pour les expliquer, de faire appel à la structure granulaire des couches.

En supposant que les couches minces sont constituées de cristallites ayant la forme de solides de révolution et en attribuant à ces cristallites les constantes du métal massif, nous avons pu, à l'aide de la théorie de E. David, calculer les fonctions $g(f)$ qui donnent la répartition des cristallites en fonction du rapport de leurs axes. Les résultats trouvés sont en bon accord avec ceux que l'on obtient au microscope électronique et montrent, notamment dans le cas de l'argent, que les sphères sont caractéristiques de la couche infiniment mince.

Inversement, en considérant une couche fictive ne contenant qu'une seule espèce de cristallites sphériques, nous avons pu calculer les expressions $2\,\nu\,\varkappa/q$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \mathrm{Cte})/q$ dont les variations avec la longueur d'onde sont identiques à celles que nous avons déterminées expérimentalement. D'autre part, en faisant varier le rapport d'ellipticité des particules, nous avons montré que les longueurs d'onde de résonance augmentent lorsque les cristallites deviennent des disques plats, ce qui signifie pour nous une augmentation d'épaisseur de la couche.

Il nous a alors été facile d'expliquer l'élargissement des courbes expérimentales, par rapport aux courbes théoriques, en considérant qu'une couche réelle contient toutes sortes de particules, dont les rapports d'ellipticité sont différents.

Dans le cas de l'argent, l'effet de structure nous a en outre permis d'expliquer les anomalies qui se produisent dans la région de la transition électronique. Ces anomalies (déplacement des extremums de $2\,\nu\,\varkappa/q$ avec l'épaisseur) ne peuvent pas être expliquées par les théories qui s'appuient sur la diminution du libre parcours moyen des électrons.

Nos vérifications ont été étendues à l'or et au cuivre. Elles ont été aussi pro-

bantes que pour l'argent. Nous avons montré que les seules différences observées étaient dues à la présence d'une transition électronique, dont l'absorption correspondante n'est pas complètement isolée de celle étudiée.

Ceci nous a d'ailleurs permis d'expliquer pourquoi on observait un trou de transparence pour l'argent, et non pour l'or et le cuivre qui pourtant ont même configuration électronique.

L'idée essentielle qui se dégage de ce travail est donc que les anomalies observées sur les constantes optiques des couches minces sont dues essentiellement à un effet de structure. Nous rejoignons ainsi les conclusions récemment émises par P. Bousquet & P. Rouard [1]. Il se peut, et il est même probable, que d'autres effets interviennent, mais seulement en seconde approximation. Il faudrait, pour voir quelle est l'importance de ces effets secondaires, réussir à préparer, par épitaxie par exemple, des couches monoatomiques ou des couches à structure continue.

Malgré tout, l'étude des propriétés optiques des couches très minces, telle que nous l'avons effectuée, présente un intérêt certain, même si les couches obtenues sont granulaires.

En effet, l'étude de la matière à l'état divisé doit permettre d'acquérir de nombreux renseignements théoriques sur le comportement des électrons. On comprend d'ailleurs que certains auteurs aient introduit les théories relatives aux plasmas, pour expliquer certaines anomalies se produisant dans les couches minces. Notre travail, étendu dans l'ultraviolet, devrait fournir des renseignements précieux sur les transitions électroniques et les niveaux d'énergie dans les solides et, dans l'infrarouge, devrait permettre de préciser le comportement des électrons libres.

En outre, les applications pratiques ne sont pas à négliger. Si l'on trace sur un même graphique, pour l'argent pris en couches minces, par exemple, les variations de l'absorption entre 2 000 et 7 000 Å, on voit que le maximum d'absorption dû à l'effet de structure est dix fois plus important que le maximum d'absorption dû à la transition électronique. Il s'agit donc d'un phénomène important. Nous avons montré dans la dernière partie l'influence sur les résultats de la forme des cristallites constituant les couches minces. Si l'on pouvait arriver à fabriquer des couches très granulaires, mais ne contenant qu'une espèce de cristallites de forme déterminée, *on pourrait éliminer par absorption n'importe quelle partie du spectre visible.*

Nous pensons donc avoir contribué à l'étude d'un des problèmes importants relatifs aux couches minces métalliques. La mise en usage de groupes de pompage permettant d'obtenir des vides de l'ordre de 10^{-9} torr doit permettre l'étude sous vide des métaux alcalins. Des vérifications théoriques directes seront alors possibles avec des corps dont la structure électronique est plus simple que celle des métaux que nous avons étudiés. On apportera ainsi des renseignements extrêmement précieux à la physique de l'état solide, science qui est restée jusqu'à présent, dans beaucoup de domaines, au stade des considérations théoriques.

Références

[1] P. Bousquet & P. Rouard, *Jl Phys.* [8], t. **21**, 1960, p. 873.
[2] E. David, *Zeits. Physik*, t. **114**, 1339, p. 389.
[3] J.-P. David, Thèse, Alger, 1960 ; *Publ. sc. Univ. Alger* [B], t. **5**, 1959, p. 49.
[4] P. Drude, Lehrbuch der Optik, 1900.
[5] C. v. Fragstein & H. Romer, *Zeits. Physik*, t. **151**, 1958, p. 54.

[6] F. Goos, *Zeits. Physik*, t. **106**, 1937, p. 606.
[7] F. Grard, *Jl Phys.* [8], t. **17**, 1956, p. 414.
[8] F. Grard, *Ac. Belg. Bull. Sc.*, t. **43**, 1957, p. 628 et 641.
[9] W. Hampe, *Zeits. Physik*, t. **152**, 1958, p. 476.
[10] O. S. Heavens & S. D. Smith, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **47**, 1957, p. 469.
[11] G. Joos & A. Klopfer, *Zeits. Physik*, t. **138**, 1954, p. 251.
[12] H. Kiessig, *Ann. Physik*, t. **10**, 1931, p. 715.
[13] D. Malé, Thèse, Paris, 1954 ; *Ann. Physique* [12], t. **9**, 1954, p. 10.
[14] J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans.* [A], t. **203**, 1904, p. 385.
[15] W. Meier, *Ann. Physik* [4], t. **31**, 1910, p. 1017.
[16] R. Payan & G. Rasigni, *C. r. Ac. Sc.*, t. **254**, 1962, p. 1272.
[17] R. Payan, Etude de l'absorption des couches minces d'argent dans l'ultraviolet, *C. r. Ac. Sc.* (à paraître).
[18] M. Perrot & J. Tortosa, *C. r. Ac. Sc.*, t. **244**, 1957, p. 1347.
[19] M. Perrot & J.-P. David, *Jl Phys.* [8], t. **17**, 1956, p. 194.
[20] R. Philip, *C. r. Ac. Sc.*, t. **249**, 1959, p. 1343.
[21] R. Philip, Thèse, Marseille, 1960 ; *Ann. Physique* [13], t. **5**, 1960, p. 805.
[22] R. Philip & J. Trompette, *Jl Phys.* [8], t. **18**, 1957, p. 92.
[23] W. Planck, *Zeits. Physik*, t. **15**, 1914, p. 563.
[24] B. Pogany, *Zeits. Physik*, t. **17**, 1916, p. 251.
[25] G. Rasigni & R. Rivoira, *Rev. Opt.*, t. **40**, 1961, p. 341.
[26] G. Rasigni, *C. r. Ac. Sc.*, t. **254**, 1962, p. 881.
[27] G. Rasigni & P. Rouard, *Jl Phys.* [8], t. **23**, 1962, p. 221.
[28] G. Rasigni, *C. r. Ac. Sc.*, t. **254**, 1962, p. 1049.
[29] G. Rasigni, *C. r. Ac. Sc.*, t. **254**, 1962, p. 1420.
[30] G. Rasigni, *C. r. Ac. Sc.*, t. **252**, 1961, p. 3794.
[31] G. Rasigni, *C. r. Ac. Sc.*, t. **253**, 1961, p. 2659.
[32] G. Rasigni, M. Belzons, M^me N. Emeric & A. Emeric, *C. r. Ac. Sc.*, t. **254**, 1962, p. 2325
[33] G. Rasigni & P. Rouard, Sur les variations avec la longueur d'onde des constantes optiques des couches minces métalliques, *Jl opt. Soc. Amer.* (à paraître).
[34] G. Rasigni, *Jl Phys.* [8], t. **23**, 1962, p. 259.
[35] G. V. Raynor, *Rep. Progr. Physics*, t. **15**, 1952, p. 173.
[36] P. Rouard, Propriétés optiques des lames minces solides, Mémorial Sc. phys. n° 54, éd. Gauthier-Villars, Paris, 1952.
[37] P. Rouard, *C. r. Ac. Sc.*, t. **195**, 1932, p. 869.
[38] P. Rouard & D. Malé, *Jl Phys.* [8], t. **14**, 1953, p. 584.
[39] P. Rouard & P. Cotton, *C. r. Ac. Sc.*, t. **228**, 1949, p. 1706.
[40] F. Scandone & L. Ballerini, *Nuovo Cim.* [9], t. **3**, 1946, p. 26.
[41] H. Schopper, *Zeits. Physik*, t. **130**, 1951, p. 565.
[42] L. G. Schulz, *Adv. Physics*, t. **6**, 1957, p. 137.
[43] F. Seitz, Théorie moderne des solides, éd. Masson, Paris, 1949.
[44] C. S. Smith, L. O. Olsen & E. C. Crittenden, *Phys. Review*, t. **66**, 1944, p. 357.
[45] S. Tolansky, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **41**, 1951, p. 425.
[46] J. Trompette, Thèse, Marseille, 1959 ; *Ann. Physique* [13], t. **5**, 1960, p. 915.
[47] O. Wiener, *Ann. Physik*, t. **31**, 1887, p. 629.
[48] H. Wolter, *Zeits. Physik*, t. **113**, 1939, p. 547.
[49] H. Wolter, *Zeits. Physik*, t. **105**, 1937, p. 269.
[50] S. Yamaguchi, *Jl phys. Soc. Japan*, t. **15**, 1960, p. 1577.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LE POSITRONIUM

Vu et approuvé :

Marseille le 4 Septembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. ROUARD

Vu et permis d'imprimer :
Aix le 11 Septembre 1962
Le Recteur de l'Académie d'Aix
Président du Conseil de l'Université

J. BLACHE

Imp. JOUVE, 15, rue Racine, Paris. — 11-1962